This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY OF THE
Leland Stanford Junior University

AG13

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXX.

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXX.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDSECHZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

LELAND STANFORD JUNIOR
LIBRARY
UNIVERSITY.
A. 14428

# Inhalt.

## Neue Folge. Band XXX.

### Erstes Heft.


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | K. Wesendonck. Untersuchungen über Büschelentladungen | 1 |
| II. | S. Arrhenius. Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen | 51 |
| III. | C. Fromme. Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation | 77 |
| IV. | L. Arons. Methode zur Messung der electromotorischen Gegenkraft im electrischen Lichtbogen | 95 |
| V. | E. Budde. Mittel zur praktischen Entscheidung zwischen den electrodynamischen Punktgesetzen von Weber, Riemann und Clausius | 100 |
| VI. | O. Frölich. Verallgemeinerung der Wheatstone'schen Brücke | 156 |
| VII. | F. Melde. Akustische Experimentaluntersuchungen | 161 |
| VIII. | W. Voigt. Ueber die Reflexion des Lichtes an circularpolarisirenden Medien | 190 |
| IX. | C. Pulfrich. Ein neues Totalreflectometer | 193 |


*Geschlossen am 15. December 1886.*

## Zweites Heft.


Seite

I. Ph. Lenard. Ueber die Schwingungen fallender Tropfen 209

II. A. Blümcke. Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte einiger Gemische von Aethylalkohol und Kohlensäure 243

III. F. Braun. Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volumen- und Energieänderungen . . . . . 250

IV. B. Hecht. Ueber die elliptische Polarisation im Quarz . . 274

V. E. Ketteler. Constanz des Refractionsvermögens . . . 285

VI. — Zur Handhabung der Dispersionsformel . . . . . 299

VII. C. Pulfrich. Das Krystallrefractoskop, ein Demonstrationsinstrument . . . . . 317

VIII. C. Fromme. Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation . . . . . 320

IX. C. Hünlich. Ueber die Leuchtdauer des Oeffnungsfunkens des Inductoriums . . . . . 343

X. E. Budde. Ueber die Grundgleichung der stationären Induction durch rotirende Magnete und über eine neue Classe von Inductionserscheinungen . . . . . 358

XI. H. Lorberg. Ueber die Berechnung der in der Masse des Ringes einer Dynamomaschine inducirten Ströme . . . . 389


*Geschlossen am 15. Januar 1887.*

## Drittes Heft.


I. R. von Helmholtz. Die Aenderungen des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises . . . . . 401

II. F. Neesen. Akustische Beobachtungen . . . . . 432

III. W. Wernicke. Ueber die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes . . . . . 452

IV. — Zu den Eigenschaften und der Herstellung dünner, durchsichtiger Metallschichten . . . . . 469

Seite

V. E. Lommel. Beobachtungen über Phosphorescenz . . . 473

VI. C. Pulfrich. Das Totalreflectometer und seine Verwendbarkeit für weisses Licht . . . . . 487

VII. C. Fromme. Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation . . . . . 503

VIII. A. Ebeling. Ueber die electromotorische Kraft einiger Thermoelemente aus Metallen und den Lösungen ihrer Salze 530

IX. E. Gieseler. Ueber singende und dabei hell leuchtende Flammen . . . . . 543

*Geschlossen am 1. Februar 1887.*

## Viertes Heft.

I. G. Timberg. Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstanten einiger Flüssigkeiten 545

II. M. Planck. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie 562

III. O. Frölich. Messungen der Sonnenwärme . . . . . 582

IV. A. Elsas. Ueber die Nobili'schen Farbenringe und verwandte electrochemische Erscheinungen . . . . . 620

V. O. Bock. Das electrische Leitungsvermögen von Verbindungen aus Schwefel und Kalium in Lösung von Natriummonosulfid und Borsäure . . . . . 631

VI. H. Weber. Zur Theorie der Wheatstone'schen Brücke . 638

VII. E. Edlund. Erwiderung auf die letzten Bemerkungen des Hrn. Hoppe über die unipolare Induction . . . . . 655

VIII. A. Heritsch. Einige Versuche über die electrischen Erscheinungen in Entladungsröhren . . . . . 660

IX. E. Budde. Zur Theorie des Zusammenhangs von Wärme und Electricität; I. Thermoelectricität der Metalle . . . 664

X. W. v. Uljanin. Ueber ein auf die Contacttheorie bezügliches Experiment Exner's . . . . . 699

XI. R. v. Helmholtz. Nachtrag zu der Abhandlung über „Gefrierpunkt und Dampfspannung . . . . . 704

*Geschlossen am 15. Februar 1887.*

# Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Wesendonck, Fig. 1—7. — Fromme, Fig. 8—19. — Arons, Fig. 20.

Taf. II. Melde, Fig. 1—9. — Pulfrich, Fig. 10—15.

Taf. III. Lenard, Fig. 1—3b. — Blümcke, Fig. 4—7. — Hecht, Fig. 8.

Taf. IV. Fromme, Fig. 1—20. — Hünlich, Fig. 21. — Budde, Fig. 22. — Pulfrich, Fig. 23.

Taf. V. Neesen, Fig. 1—7. — Pulfrich, Fig. 8—11. — Ebeling, Fig. 12.

Taf. VI. Timberg, Fig. 1—2. — Frölich, Fig. 3—4. — Bock, Fig. 5. — H. Weber, Fig. 6—10. — Edlund, Fig. 11.

1887. ANNALEN № 1.

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXX.

## I. *Untersuchungen über Büschelentladungen; von K. Wesendonck.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—7.)

Die bereits vor längerer Zeit in manchen Fällen beobachteten, unter gewissen Umständen geradezu sehr auffallend sich zeigenden Unterschiede im Verhalten der beiden Electricitäten haben seit ihrer Entdeckung mehrfach die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich gezogen. Nächst Belli[1]) und Faraday[2]), dem wir eine Reihe sehr sorgfältiger und bedeutungsvoller Untersuchungen auf diesem Gebiete verdanken, sind hier in neuerer Zeit besonders zu nennen: Antolik[3]), v. Bezold[4]), Baille[5]), Doubrava[6]), Goldstein[7]), Hittorf[8]), Holtz[9]), Lehmann[10]), Mach u. Doubrava[11]),

1) Belli Corso di fisica **3.** p. 603. 1838.

2) Faraday, Experimental researches. **1.** p. 1359—1602.

3) Antolik, Wied. Ann. **3.** p. 483. 1878; **15.** p. 475. 1882.

4) v. Bezold, Pogg. Ann. **144.** p. 337 u. 526 1872; Wied. Ann. **11.** p. 787. 1880.

5) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **25.** p. 486. 1882.

6) Doubrava, Untersuchungen über die beiden electrischen Zustände. Prag bei Urbanek 1881.

7) Goldstein, Wied. Ann. **12.** p. 90. 1881; **24.** p. 79. 1885.

8) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1 u. 197. 1869; Jubelbd. p. 430. 1874; Wied. Ann. **19.** p. 73. 1883; **20.** p. 705. 1883; **21.** p. 90. 1884.

9) Holtz, Pogg. Ann. **159.** p. 638. 1876; **156.** p. 493. 1875; Wied. Ann. **11.** p. 513. 1880; Berl. Ber. 1876. p. 486; Gött. Nachr. 1880. p. 545. 602; 1881. p. 80. 241; Mittheilungen aus dem naturwissenschaftl. Verein f. Neuvorpommern u. Rügen, besonders 1882. p. 79.

10) Lehmann, Wied. Ann. **11.** p. 686. 1880; **22.** p. 305. 1884.

11) Mach u. Doubrava, Wied. Ann. **9.** p. 61. 1880; **8.** p. 462. 1878.

Plücker[1]), Reitlinger u. Wächter[2]), Reitlinger u. Urbanitzky[3]), Righi[4]), Riess[5]), v. Waha[6]), Waltenhofen[7]), Warren de la Rue[8]), E. Wiedemann[9]), G. Wiedemann[10]). Alle diese Forscher befassten sich specieller mit den polaren Verschiedenheiten der beiden Electricitäten und bemühten sich, die electrischen Entladungen unter den mannigfachst abgeänderten Bedingungen sowie auch in den verschiedensten Medien zu beobachten, um auf diese Weise die Ursachen der so merkwürdigen Differenzen zu eruiren. Dazu kommen zahlreiche, mehr gelegentliche Wahrnehmungen über Unterschiede im Verhalten der beiden Electricitäten, welche vielen Forschern im Laufe ihrer Untersuchungen auffielen. Indessen ein so schätzenswerthes und reiches Material durch die Anstrengungen so mancher Physiker auch angesammelt worden ist, zu einer allgemein angegenommenen Theorie der betreffenden Erscheinungen bietet dasselbe noch immer nicht die ausreichenden Grundlagen. Eine von Riess aufgestellte Hypothese, nach der die bei den Entladungsvorgängen hervorgerufene negative Electrisirung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes die Ursache der polaren Verschiedenheiten sein sollte, ist wohl jetzt als definitiv widerlegt anzusehen.[11]) Vermuthungen, welche andere

1) Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 77. 1859.

2) Reitlinger u. Wächter, Wien. Ber. **41.** p. 358 u. 759. 1860; **43.** (2) p. 25 u. 531. 1861; **46.** (2) p. 352. 1862; Wied. Ann. **12.** p. 590. 1881; **14.** p. 591. 1881.

3) Reitlinger u. Urbanitzky, Wied. Ann. **13.** p. 670. 1881.

4) Righi mem. di Bologna (3) **7.** 1876; Nuovo Cimento (3) **1.** p. 254. **2.** p. 28. 1877.

5) Riess, Lehre von der Electricität. 1853; Abhandlungen über Reibungselectricität. 1867 u. 1879.

6) v. Waha, Wied. Ann. **4.** p. 68. 1878.

7) Waltenhofen, Pogg. Ann. **128.** p. 589. 1866; Wied. Ann. **8.** p. 466. 1879.

8) Warren de la Rue, Compt. rend. **85.** p. 791. 1877.

9) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 756. 1883.

10) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **145.** p. 235 u. 364. 1872; **158.** p. 35 u. 252. 1876; siehe ausserdem die entsprechenden Theile in Bd. 4 der Lehre von der Electricität.

11) Man sehe die Arbeiten von v. Bezold, Mach u. Doubrava, v. Waltenhofen u. Reitlinger.

Forscher ausgesprochen, können aber noch keineswegs als sicher erwiesen gelten, zumal widersprechende Ansichten nicht selten anzutreffen sind. Da demnach, um zu einem einigermassen befriedigenden Abschlusse zu gelangen, fernere Untersuchungen auf dem fraglichen Gebiete dringend nothwendig sind, so möge in dem Folgenden zunächst einiges über den Einfluss dargestellt werden, den eine starke Erhitzung der einen Electrode auf das in gewöhnlicher Luft sich zeigende sogenannte Spitzenlicht ausübt, und sollen etliche sich daran anschliessende Fragen erörtert werden. Veranlassung hierzu boten die schönen Resultate, welche die Herren Hittorf und Goldstein erzielten, als sie die Kathode einer evacuirten electrischen Röhre zum starken Glühen erhitzten. Wie bekannt, zeigte sich dabei eine wesentliche Verminderung des eigenthümlichen an der negativen Electrode in stark evacuirten Räumen stets auftretenden Widerstandes, wobei gleichzeitig nach Hittorf, obwohl der Strom ungestört passirt, eine Aufhebung des Leuchtens des electrisirten Gases eintreten soll.

Die Herren G. Wiedemann und Rühlmann schliessen bekanntlich aus ihren Versuchen über den Durchgang der Electricität durch Vacuumröhren, dass die Gase im Zustande kleinerer Verdünnung ein dem in hochevacuirten Räumen beobachteten Verhalten geradezu entgegengesetztes zeigen, indem bei mittleren oder gewöhnlichen Drucken, wie das schon Faraday behauptet, die negative Electricität leichter in die Luft austreten könne, was indessen Hittorf bestreitet, auch Nahrwold für unwahrscheinlich hält. Röntgen[1]) dagegen wies in der That nach, dass negative Electricität von einer Spitze zu einer abgeleiteten Platte bei kleinerer Potentialdifferenz übergehen kann als positive. Antolik kommt auf Grund seiner beim Gleiten der Funken erhaltenen Figuren zu ähnlichen Schlüssen wie G. Wiedemann. Letzterer versucht nun, die polaren Verschiedenheiten daraus zu erklären, dass bei electrisirten Körpern, welche sich in das umgebende Medium entladen, das zur Entladung erforderliche Potential sämmtlicher Electricitäten auf die auf der Einheit der Oberfläche an der kritischen Stelle ange-

1) Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 390.

häuften Electricitäten unter sonst gleichen Umständen verschieden ist bei positiver und bei negativer Ladung. Aus Belli's Versuchen folge direct eine höhere Spannung bei Conductoren, welche zur Bildung positiver Lichterscheinung Veranlassung geben, als bei solchen, bei denen negative leuchtende Entladungen auftreten, dasselbe ergäbe sich aus dem Umstande, dass der die Büschelerscheinung begleitende Ton in Uebereinstimmung mit der optischen Analyse im rotirenden Spiegel eine raschere Aufeinanderfolge der negativen als der positiven Lichterscheinungen darthut. In der That gelingt es G. Wiedemann auf Grundlage der genannten Anschauungen in mancher Hinsicht recht gut, die Erscheinungen zu erklären, und sind mir directe Widerlegungen derselben nicht bekannt geworden. Versuche von Holtz[1]), bei denen die Electroden einer Influenzmaschine mit entsprechenden Umhüllungen versehen waren, die den von G. Wiedemann zur Erklärung des verschieden leichten Austretens der beiden Electricitäten herangezogenen auf der Oberfläche der Electroden condensirten Gasschichten analog wirken sollten, liessen ein recht erhebliches Verwischen der polaren Unterschiede erkennen. Mir schien es daher von Interesse, zu untersuchen, ob nicht durch ein starkes Erhitzen der einen Electrode ähnliche, vielleicht noch auffallendere Wirkungen erzielt, womöglich die Erscheinungen umgekehrt werden könnten, indem man etwa den Widerstand an der Anode durch Incandescenz derselben möglichst vernichtete.

Versuche dieser Art, die übrigens auch an und für sich ohne eine Beziehung zu einer bestimmten Theorie von einem gewissen Interesse erscheinen, sind meines Wissens bisher nicht angestellt worden, obwohl man die Leitungsfähigkeit erhitzter Luft sorgfältig studirt hat, ebenso die Temperatur der Electroden und deren Umgebung bei Entladungen. Nahrwold[2]) hat gezeigt, dass staubfreie Luft, die sonst fast vollkommen isolirt, sich an glühenden Körpern mit Electricität laden kann, und soll sogar ein wirkliches Ausströmen der-

1) Holtz, Wied. Ann. **11.** p. 513. 1880.
2) Nahrwold, Wied. Ann. **5.** p. 484 u. 494. 1878.

selben in die Luft nur dann stattfinden, wenn diese an einer Stelle bis zur Leitungsfähigkeit erhitzt wird. Röntgen sieht dagegen das auch von ihm bemerkte leichtere Ausströmen aus erhitzten Körpern als wesentlich durch die Entfernung der adsorbirten Gasschichten bedingt an. Von Herwig[1]) liegen einige Untersuchungen vor über die aus einer schwach rothglühenden Platinelectrode durch den Oeffnungsfunken eines Inductionsapparates entladene Electricitätsmenge. Er fand besonders bei Erhitzung der Kathode eine erhebliche Vermehrung der im Funken übergehenden Electricitätsquantitäten, verfolgte jedoch den Gegenstand nicht weiter, stellte auch keine Controlversuche mit der Influenzmaschine an und beobachtete auch die für die beiden Electricitäten so charakteristisch verschiedenen Büschelerscheinungen nicht.

Im wesentlichen, um dies kurz anzugeben, gestalten sich die positiven und negativen Lichterscheinungen in Luft zwischen zwei Electroden gleicher Form, insbesondere nicht zu grossen Kugeln, wie folgt: Wenn die Bedingungen für eine reine Funkenentladung nicht vorhanden sind, so zeigt sich neben letzteren, oft aber auch ohne solche am positiven Pole, ein baumartiges, leuchtendes Gebilde, das fast immer mit einem längeren Stiele an der Kugel beginnt, der sich in mehrere Aeste auflöst, welche sich wiederum mehrfach verzweigen, sodass das Ganze den Anblick einer Baumkrone darbietet. Am negativen Pole zeigen sich dagegen ein oder mehrere Lichtpinsel, die direct an der Kugel aufsitzen, und bei denen keine Verästelungen zu bemerken sind. Dabei zeigt sich stets bei dem positiven Büschel, und das ist für denselben charakteristisch, eine viel bedeutendere Divergenz der einzelnen Zweige als bei dem negativen. Fig. 1 zeigt ziemlich zutreffend den Unterschied der beiden Erscheinungen. Bei Veränderungen der Gestalt und Grösse der Electroden und ihrer Entfernung von einander treten mannigfache Abänderungen der Erscheinungen ein, ohne dass sich indessen die charakteristischen polaren Unter-

1) Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 565. 1876.

schiede je ganz verlieren. So kann man nach Holtz[1]) bei sehr grosser Kathode (Kugel von 55—90 mm Durchmesser) und entsprechend grosser Anode (Scheibe von 230 mm Durchmesser und 35 mm Dicke) einen negativen Büschel mit Stiel und Verzweigungen erhalten, Fig. 2, ganz ähnlich dem positiven; aber er bleibt stets kürzer und ärmer an Verästelungen, deren Divergenz auch bedeutend geringer ist. Andererseits tritt, besonders bei grösserer Entfernung der Electroden, wenn die Wirksamkeit der Maschine nicht zu schwach, auf einem grossen Theil der Anode Glimmen ein, während die Kathode dabei dunkel bleibt oder einen oder mehrere Lichtpinsel zeigt, mit denen dann wohl hellere Stellen im Glimmlicht der Anode correspondiren.[2]) An der Anode sieht man, wie schon Faraday bemerkt, bei vermehrtem Electricitätszufluss Büschel in Glimmen übergehen, bei weiterer Vergrösserung von jenem kommen aber wieder Büschel zum Vorschein[3]), sodass man also unter Umständen an derselben positiven Electrode durch schnelleres Drehen der Maschine erst Büschel, dann Glimmen, dann wieder Büschel erhalten kann. Wie schon Faraday bemerkt, scheint die Umkehrung der Glimmerscheinung in der gewöhnlichen Atmosphäre kaum zu gelingen, während in verdünnten Gasen, wie bekannt, gerade am negativen Pole vornehmlich Glimmlicht auftritt. Indessen sieht man auf einer abgeleiteten Kugel, die einer positiven Spitze gegenübersteht, ein ähnliches Phänomen; es bedeckt sich erstere auf einem mehr oder minder ausgedehnten Theile der Oberfläche mit Lichtpunkten; aber es fehlt der blaue Lichtschein, der die Anode beim Glimmen überzieht. Das Spectrum der betreffenden Lichterscheinungen weist in denselben Gas- und Metallentladungen nach, letztere treten vornehmlich in den Büscheln auf, und zwar besonders am positiven Pole.

Um nun das electrische Licht an glühenden Electroden beobachten zu können, dienten folgende Einrichtungen. An zwei 4 mm dicke, je an einem Ende zugespitzte Kupferdrähte

1) Holtz, Mittheilungen des Vereins für Neuvorpommern u. Rügen. 1882. p. 79. Pogg. Ann. **156.** p. 493. 1875.

2) Feddersen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 465. 1874.

3) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. (4) 8. p. 88. 1866.

wurde ein ca. $^4/_{10}$ mm dicker Platiniridiumdraht (ein solcher schmilzt etwas schwerer als reiner Platindraht) in der Gebläseflamme angelöthet, indem man den Umstand benutzte, dass sich in so grosser Hitze das Platin mit dem Kupfer legirt, und so mit demselben in eine dauernde, einen sicheren Contact herstellende Verbindung tritt. Die Kupferdrähte erhielten alsdann eine zu einander parallele Lage, wobei das Platin die Form einer länglichen Oese bekam. Die Kupferdrähte waren dick genug gewählt, um bei den anzustellenden Versuchen auch in einem ganz dunklen Raum, wenn starke Krümmungen und Knickungen vermieden wurden, keinerlei Lichterscheinung, die auf ausströmende Electricität hingedeutet hätten, zu zeigen, falls die zugespitzten Enden mit Gyps umgeben waren[1]), der auch einen grossen Theil der so schon möglichst kurz gewählten Platinöse bedeckte, damit das Ausströmen thunlichst auf das Ende der Oese beschränkt blieb. Als zweite Electrode diente fast immer eine Blechscheibe (Electrophordeckel von 250 mm Durchmesser mit Glasgriff), da sich dabei die charakteristischen Unterschiede der beiden je nach den Polen verschiedenen Lichterscheinungen besonders deutlich zeigten. Um die Entfernung der Platinöse von der Scheibe einigermassen messen zu können, wurden beide Electroden an einem einfachen Funkenmikrometer festgeklemmt. Auf eine 50 cm lange und 13 cm breite Eisenschiene *AB* Fig. 6 sind zwei dicke Messingstreifen *a* und *b* aufgeschraubt, in deren inneren einander zugekehrten Seiten je ein Falz eingefraist worden, in denen eine mit Millimetertheilung versehene Milchglasschiene *cd* hin- und hergeschoben werden konnte. Zwei zwischen den Messingstreifen auf der Eisenplatte angebrachte Metallfedern geben dem Glasstreifen die nöthige sichere Lage. Auf das Glas ist eine Messinghülse *l* mit Siegellack aufgekittet, in die eine Glasröhre *f* ebenfalls mit Siegellack befestigt wurde, auf welche wiederum eine zweite Hülse sich aufkitten liess. Letztere trug einen breiten Messingring *g*,

1) Das Zuspitzen erwies sich als nothwendig, da bei unversehrter Dicke das Kupfer nicht heiss genug wurde, um sich mit dem Platiniridium zu legiren.

in dem man die eine Electrode durch die Schraube *s* festklemmte. Die andere Electrode wurde von einem ebensolchen Ringe *h* aufgenommen, dessen gläserner Träger aber auf einem die Glasschiene überbrückenden breiten Messingbügel *i* angebracht war. In einem seitlichen Ausschnitt des einen Messingstreifens liegt der gläserne Nonius *n*, der $^1/_{10}$ mm abzulesen gestattet, eine für unsere Zwecke mehr als hinreichende Genauigkeit. In dem zuletzt genannten Ring *h* wurde fast stets die übergypsste Stelle der beiden Kupferdrähte (in der Figur schraffirt gezeichnet, *k* ist die Platinöse) festgeschraubt und die beiden Kupferdrähte mit den Polen einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie in Verbindung gebracht, deren Strom das Platin zum Glühen erhitzen sollte. Um letzteres nach Belieben eintreten lassen zu können, ohne die Capacität des mit dem Platin verbundenen Leitersystems zu variiren oder Lagenveränderungen desselben vornehmen zu müssen, waren an die Kupferdrähte zwei Kupferstreifen von ein wenig verschiedener Länge angelöthet, welche man mit ihrem unteren Ende in Quecksilber, das in einem Glasgefässe enthalten, eintauchen lassen konnte. Senkte man letzteres etwas, so konnte man leicht erreichen, dass nur ein Streifen eintauchte. Alsdann erglühte das Platin bei günstiger Anordnung lebhaft, während es beim Eintauchen beider Kupferstreifen ganz kalt blieb. Bei der geringen Verstellung des Quecksilbers, welches dabei stets mit einem Streifen in Contact blieb, änderte sich die Capacität des ganzen Systems für das Laden mit Reibungselectricität in keiner bemerkbaren Weise. Späterhin als ich mich überzeugt, dass keinerlei Nachtheil hieraus resultirte, verfuhr ich in der Weise, dass ich den einen Kupferdraht auseinanderschnitt und die beiden so entstandenen Enden in kleine Quecksilbernäpfe eintauchen liess, die in einem Paraffinklotz ausgehöhlt worden waren. Diese beiden Näpfe verband man dann durch einen Kupferbügel, der mittelst eines gläsernen Griffes eingesetzt und wieder entfernt werden konnte. Natürlich musste dafür gesorgt sein, dass die Batterie durch Trockenhalten der äusseren Wände der Zellengläser genügend isolirt war, auch im Dunkeln keinerlei electrische

Lichterscheinung an denselben sich zeigte. Ein ebenfalls 4 mm dicker Kupferdraht, der an einen der beiden erstgenannten Drähte unter Verminderung scharfer Kanten angelöthet war, diente zur Herstellung der Verbindung mit dem einen Pol einer Töpler'schen Influenzmaschine, deren rotirende Scheibe einen Durchmesser von ca. 650 mm hatte. Der andere Pol und die zweite Electrode des Funkenmikrometers (für gewöhnlich die obengenannte Scheibe) wurden entweder abgeleitet durch Verbindung mit der Gasleitung oder direct durch einen den früheren gleichen Kupferdraht mit der zweiten ebenfalls isolirten Electrode der Maschine verbunden. Da die Influenzmaschine bei schnellem Drehen zuweilen in ein besonders heftiges Wackeln gerieth und sich dies durch den obwohl ausgeglühten Kupferdraht auf die Electrode des Funkenmikrometers übertrug, so wurde an letztere zunächst ein dicker Kupferdraht angelegt, dessen anderes Ende in Quecksilber in einem isolirenden Gefäss tauchte, das sich zusammen mit dem Funkenmikrometer Fig. 6 auf einem besonderen Tische befand. Von dem Quecksilber aus führte dann ein eigener Draht zu den betreffenden Polen der Maschine. Da die Capacität bei dem zu der Platinspitze gehörenden, die Elemente enthaltenden Leitersystem stets grösser war, als bei demjenigen, welchem die andere Electrode angehörte, so wurden an letzterer Stelle auch leichter hohe Spannungen erreicht, und traten daher an letzterer auch leichter Glimmen und Büschel auf. Ich ersetzte daher bei hohen Tensionen die Kupferdrähte durch mit Kautschuk überzogene Drähte, an deren nicht unter Quecksilber tauchenden Enden dicke Messinghaken angelöthet worden waren, wodurch sich alle Schädlichkeiten genügend vermeiden liessen. Ich habe nämlich in den meisten Fällen die Ableitung einer Electrode vermieden, da mir die Verschiedenheiten der beiden Electricitäten charakteristischer auftreten zu müssen schienen, wenn beiden Electroden gleiche Electricitätsmengen zugeführt werden, als wenn die eine lediglich durch Influenz erregt wird. [1])

1) Nach Holtz sind im ersten Falle die Lichterscheinungen in der That grösser.

Bei gutem Gange der Maschine und gutem Luftzustande erhielt man zwischen der kalten Platinöse und der Scheibe sehr schöne Büschel, wobei die Platte ganz dunkel blieb, und ebenso die bis zur Platte reichende Modification derselben, welche Lehmann Streifenentladungen nennt, und von der Fig. 3 eine Anschauung gewähren wird. Die negative Erscheinung an der Spitze beschränkte sich stets auf einen kleinen blauen Lichtpinsel, wobei die Scheibe ganz dunkel blieb, obwohl die Influenzmaschine an beiden Polen gleiche Electricitätsmengen liefert, und diese häufig hinreichen, die ausgedehntesten Lichterscheinungen am positiven Pol zu bewirken. Leider ist, wie bekannt, auf das Eintreten eines bestimmten Phänomens nicht sicher zu rechnen, da die Lichterscheinungen, unter scheinbar gleichen Verhältnissen, oft sehr verschieden schön ausfallen, das positive Phänomen sich sogar auf ein blosses Glimmen reduciren kann, ohne dass man direct dafür einen Grund anzugeben wüsste. Sehr oft gelang es mir, in solchen Fällen die Büschelbildung dadurch hervorzurufen, dass ich die Platinöse unmittelbar bis hinter die Mitte einer 1—2 cm breiten runden Oeffnung brachte, die aus einem Cartonblatt ausgeschnitten war. Dann stieg die Spannung auf dem positiven Leitersystem sehr stark, und es entstanden prachtvolle Büschelentladungen von erheblicher Ausdehnung, etwa wie in Fig 4. Sehr deutlich zeigte sich bei unserer Anordnung die polare Verschiedenheit der Länge der Funken, indem bei positiver Platinöse solche bis zu 10 cm erzielt wurden, bei negativer Platinöse aber unter gleichen Umständen solche von kaum 1 cm Länge. Lässt man nun, wenn sich ein schöner Büschel an der Platinöse als Anode ausgebildet, auf die früher angegebene Weise das Platin erglühen, so ändert sich sofort die Lichterscheinung in recht auffallender Weise. Der Stiel wird länger, das ganze Büschel zieht sich von den Seiten her stark zusammen, indem die Divergenz der Verzweigungen erheblich abnimmt. Die Erscheinung erhält ungefähr das Ansehen von Fig. 5. Oft theilt sich dabei der Büschel in mehrere Theile, indem nunmehr die Entladung von verschiedenen Stellen des heissen Drahtes ausgeht, und nicht von

einer einzigen, wie beim kalten Drahte. Ist bei letzterem schon ein mehrstieliger Büschel vorhanden, so verstärken sich die Nebenstiele beim Glühen, auch treten wohl neue hinzu. Die Länge der gesammten Erscheinung nimmt dabei aber keineswegs ab, wohl aber ist die Funkenbildung sehr erschwert. Fast immer treten Funken nur bei viel kleinerem Abstande als beim kalten Drahte auf. Ist die Platinöse mit negativer Electricität geladen, so bleibt der kleine Lichtpinsel bestehen; aber vor ihm bemerkt man einen röthlich gelben, etwa 1 cm langen Strahl, der nur schwache Divergenz zeigt, und in den bei weiten meisten Fällen erscheint wieder die Funkenlänge durch das Glühen ceteris paribus reducirt.[1]) Alle beobachteten Erscheinungen deuten auf eine Abnahme des Potentials an dem heissen Metalle hin, welche zum Theil von der verbesserten Leitungsfähigkeit der heissen Luft sich herleiten mag; andererseits aber auch wohl von der Auflockerung der von dem Platin adsorbirten Gasschichten und des Metalles selbst, dessen Partikelchen alsdann leichter an den Entladungen theilnehmen können. Die Hrn. Elster und Geitell haben beobachtet, dass ein Luftstrom sich an heissen Metallen positiv ladet, und zwar bei starkem Glühen auf 5 bis 6 Daniells. Diese im Vergleiche zu der electromotorischen Kraft einer Influenz- oder Reibungsmaschine (70000 Daniells nach Thomson, 50000 nach Rossetti) sehr geringe Kraft kann nicht die Ursache der beobachteten starken Veränderung des electrischen Lichtes sein. Haben doch von Mach und v. Bezold zur Prüfung der Riess'schen Theorie angestellte Versuche ergeben, dass selbst relativ starke Ladungen von Isolatoren auf die charakteristischen Ausbreitungsweisen der beiden Electricitäten keinen wesentlichen Einfluss ausüben. Bläst man aus einem glühenden abgeleiteten Messingrohre Luft gegen den Stiel eines Büschels, so ist der Erfolg nicht verschieden von dem ungeglühter Luft.

1) Je stärker die Incandescenz, um so ausgeprägter sind die Erscheinungen, ohne dass indessen wesentliche Unterschiede gegenüber den Phänomenen bei schwächerer Erhitzung zu Tage treten. Etwas störend wirkt besonders bei der Bildung der Büschel der Umstand, dass heftiger electrischer Wind die Oese stark abkühlt und den Grad des Glühens, ganz ebenso wie directes Blasen auf die Oese, vermindert.

Sind die Verhältnisse so geregelt, dass ohne Glühen zwischen den Electroden der Maschine ein Funkenstrom übergeht, so verschwindet er oder es nimmt wenigstens die Häufigkeit der Funken bedeutend ab, sobald die Oese zur Incandescenz gebracht wird, und zwar ist die Wirkung verschieden, je nach der Entfernung der letzteren von der Scheibe. Die folgenden beiden Tabellen I und II geben die Erscheinungen wieder, die sich zeigten, wenn die beiden Kugeln (vom Durchmesser = 19,5 mm) an den Electroden der Maschine einen Abstand von 10,6 mm hatten, und die Scheibe der Maschine so schnell gedreht wurde, dass eben das allzu heftige Wackeln, welches sich ziemlich plötzlich einstellte, noch vermieden wurde. Natürlich musste das Zimmer zur Beobachtung des Glimmens und der Büschel ganz verdunkelt werden, und wurde dasselbe, um das Auge empfindlich zu erhalten. bei allen vorzunehmenden Operationen so wenig wie möglich erhellt. Die Stelle, an der beim Verschieben des getheilten Glasstreifens die Platte in Berührung mit der Platinöse trat, wurde zumeist aus dem Zusammentreffen des Platins mit dem auf die Scheibe geworfenen Schatten bestimmt; doch wurde in zweifelhaften Fällen der Berührungspunkt auch durch Herstellen des Stromes eines mit einem Galvanoskop verbundenen Daniell'schen Elementes ermittelt. Der Contact wurde von Zeit zu Zeit im Laufe einer Beobachtungsreihe aufs neue bestimmt, um sicher zu sein, dass keine Verstellung, sei es der Platte, sei es der Platinöse, stattgehabt. Diese Vorsicht war schon deshalb geboten, weil die Glasstützen etwas lang gewählt werden mussten, um den Rand der Scheibe der Unterlage des Funkenmikrometers nicht zu nahe zu bringen; dieselben federten daher etwas. (Die Oese befand sich ca. 39 cm über der Eisenschiene *AB*.) Bei den Entladungen bedeckte sich die Platte ebenso wie das Platin und die benachbarten Theile ziemlich reichlich mit einem schwarzen, wie verkohlt aussehenden Staube. Welchen Einfluss die Anwesenheit von Staub in der Luft auf die Erscheinungen hatte, soll späteren besonderen Untersuchungen überlassen bleiben.

## Tabelle I.

K. bedeutet kalt.
Gl. „ glühend.
Platindraht positiv. Contact 4,2.

| Ablesung des Nonius | Abstand d. Spitze von der Platte | Lichterscheinungen am Platin | Licht-erscheinungen an den Kugeln |
|---|---|---|---|
| 60 | 55,8 | K. Spitze glimmt<br>Gl. schwache Büschel | schneller Funkenstrom<br>schwacher Funkenstrom |
| 54 | 49,8 | K. Spitze glimmt<br>Gl. schöner dreifacher Büschel | Funkenstrom<br>nichts |
| 50 | 45,8 | K. schöner Büschel von einer Stelle ausgehend, selten Funken<br>Gl. schöner dreifacher Büschel | Funkenstrom<br>nichts |
| 45 | 40,8 | K. Funken abwechselnd mit den an den Kugeln auftretenden ausserdem Büschel.<br>Gl. schöner dreifacher Büschel | Funken abwechselnd mit den an den Kugeln auftretenden<br>nichts |
| 40 | 35,8 | K. häufige Funken, selten Büschel aufleuchtend<br>Gl. dreifacher Büschel schön | nichts<br>nichts |
| 35 | 30,8 | Wie bei 40 | nichts |
| 30 | 25,8 | K. fast Funkenstrom, bisweilen Büschel<br>Gl. Büschel, dreifach, selten Funken | nichts<br>nichts |
| 25 | 20,8 | K. wie bei 30.<br>Gl. dreifacher Büschel | nichts<br>nichts |
| 20 | 15,8 | K. Funkenstrom, selten Büschel.<br>Gl. dreifacher blauer Entladungsstrahl, kaum Büschel zu nennen, selten Funken. | nichts<br>nichts |
| 15 | 10,8 | K. richtiger Funkenstrom<br>Gl. Beinahe Funkenstrom, selten Büschel. | nichts<br>nichts |

## Tabelle II.

Platindraht negativ. Contact 3,2.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60 | 56,8 | K. Lichtpinsel<br>Gl. do. | Funkenstrom<br>häufige Funken |
| 50 | 46,8 | K. Lichtpinsel<br>Gl. do. | häufige Funken<br>nichts |
| 55 | 51,8 | K. Lichtpinsel<br>Gl. do. | Funkenstrom<br>nichts |

| Ablesen des Nonius | Abstand d. Oese von der Platte | Lichterscheinungen am Platin | Lichterscheinungen an den Kugeln |
|---|---|---|---|
| 40 | 36,8 | K. Lichtpinsel<br>Gl. do. | nichts<br>do. |
| 30 | 26,8 | K. } Ganz wie bei 40<br>Gl. } | do. |
| 20 | 16,8 | K. Lichtpinsel<br>Gl. do. davor Strahl bis zur Platte | nichts<br>do. |
| 10 | 6,8 | K. Pinsel mit wolkigem Licht davor<br>Gl. Funken abwechselnd mit Pinsel, Strahl bis zur Blechplatte. Pinsel und Strahl deutlich durch dunkeln Raum getrennt | nichts<br>do. |
| 6 | 2,8 | K. sehr häufige Funken, fast Strom<br>Gl. selten und schwache Funken, Lichtpinsel und Strahl wenig conisch gestaltet. Heller Fleck auf der Scheibe | nichts<br>do. |
| 5 | 1,8 | K. starker Funkenstrom<br>Gl. schwacher do. | nichts<br>do. |

Bei glühender negativer Electrode fällt das Auftreten von Funken bei der Entfernung 6,8 auf, während bei der kalten Kathode sich solche nicht zeigten. Letztere hat dagegen bei der Entfernung 2,8 in Bezug auf Funkenbildung bei weitem die Oberhand. Diese scheinbare Anomalie zeigte sich indessen bei wiederholten Versuchen immer wieder, und ist nicht etwa Folge besonderer Umstände bei einer Versuchsreihe. Dasselbe Verhalten fand sich, wie wir sehen werden, bei gewissen Entfernungen auch bei der Anode. Bei den mannigfachen Räthseln, welche die Beziehungen zwischen der zur Funkenbildung nöthigen Potentialdifferenz zur Funkenlänge uns noch darbieten, kann das eben beschriebene Verhalten uns nicht allzu wunderbar erscheinen.

Vergleicht man den positiven Büschel an der glühenden Anode mit dem negativen, insbesondere dem von Holtz erhaltenen an kalter Electrode, so zeigt sich zwischen beiden in mehrfacher Hinsicht eine Annäherung, indem die seitliche Divergenz der Aeste sehr stark abnimmt, weitere Ver

zweigung der letzteren nicht mehr einzutreten scheint; auch die Entladung leichter von verschiedenen Stellen der Electrode ausgeht, ganz so wie man es bei den negativen Lichtpinseln gewohnt ist. Endlich erscheint der Längenunterschied der Funken, welcher sich bei kalter Oese zeigt, falls diese einmal Anode, einmal Kathode ist, bedeutend verkleinert, sobald man die heisse Anode mit kalter Kathode vergleicht. Nichtsdestoweniger behält die von der heissen Anode ausgehende Entladung ganz den Charakter eines positiven Büschels, indem sich die ganze Erscheinung durchaus nicht verkürzt, der Stiel sich sogar verlängert, auch die Zahl der aus letzterem ausgehenden Verzweigungen kaum abnimmt. Auch treten die an dem negativen Büschel charakteristischen Lichtpinsel (wie bei *a*, *b*, *c*, *d*, in Fig. 2) nicht auf. Es war daher von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich die Potentialänderung beim Glühen zu den Differenzen verhält, welche das Potentialniveau electrischer Körper unter gewöhnlichen Umständen zeigt, wenn sich an denselben positive, resp. negative Lichterscheinungen bilden. Man hätte durch Verschieben der Electrode an der Maschine ungefähr die Spannung bestimmen können, welche bei den am Nonius abgelesenen Entfernungen zwischen Oese und Platte stattfand, da ja bei den in der Tabelle genannten Versuchen die Potentialniveaudifferenz höchstens den Wertb, der zum Uebergange von Funken zwischen den Kugeln nöthig ist, erreichen konnte. Dieser ist indessen, wie bekannt, nicht constant, sondern nimmt beim Zunehmen der Häufigkeit der Funken oft beträchtlich ab. Um genauer[1]) den Eintritt eines gewissen Potentialwerthes erkennen, resp. die Zu- oder Abnahme desselben constatiren zu können, wurde ein nach Vorschlägen von Hrn. v. Helmholtz abgeändertes Henley'sches Quadrantelectrometer angewendet. Auf eine Glasröhre (Fig. 7) ist eine Messinghülse *a* aufgekittet, deren

1) Die Versuche in den Tabellen 1 und 2 sind lediglich deshalb angeführt, weil sie eine leichte Uebersicht über die an glühenden Electroden auftretenden Erscheinungen gestatten, und sich auch zum Vorlesungsexperiment eignen dürften.

Fortsetzung die oben horizontal umgebogene Gabel *b* bildet. Die vordere Zinke derselben wird von einer Schraube *s* durchsetzt, in die vorn eine Vertieferung einer zweiten in der hinteren Zinke entsprechend, angebracht ist, welche beide als Lager für die zugespitzten Enden einer kurzen Axe dienen, um welche ein oben aus Glas, unten aus Aluminium bestehendes Stäbchen *cd* schwingt. Das untere Ende des ca. 8 cm langen Aluminiumstäbchens ist in eine Messingkugel von 9 mm Durchmesser eingekittet. Auf dem Glasstäbchen lässt sich ein Gegengewicht *d* hin- und herschieben, das die Empfindlichkeit des Instruments innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu verändern gestattet. Ein zweites solches Stäbchen hat statt des Aluminiums ein Messingröhrchen von 3,4 mm Durchmesser, dasselbe dient in Fällen, bei denen am erstgenannten Stäbchen sich Büschel bilden, die möglicherweise durch electrische Reaction, wie sich z. B. beim Flugrädchen so deutlich zeigt, das Resultat hätten trüben können. Der in Grade getheilte Quadrant von Ebonit ist oben an der Gabel angebracht, um eine störende Ladung von seiten des electrisirten beweglichen Metallstäbchens zu verhindern. Ein meist auf der anderen Seite durch ein angekittetes gläsernes Stäbchen aequilibrirter Zeiger *f* aus weissem Glas dient zur Ablesung des nach erfolgter Abstossung zwischen der alten Gleichgewichts- und der neutralen Ruhelage[1]) gebildeten Winkels $\alpha$. Für gewöhnlich liegt die Kugel an der schalenförmigen Scheibe *i*. Der Zeiger steht alsdann bei richtiger Justirung auf Null. Um diese bewirken zu können, befestigt man das Glasrohr *g* zweckmässig auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Brettchen und bringt als Erkennungsmittel für die richtige Lage ein Loth oder eine Wasserwage an. Kennt man das Gewicht des Läufers *d*, und kann man durch Verstellen desselben es dahin bringen, dass bei verschieden grossen Ladungen die Ausschläge gleich sind, so ist es möglich, nach Messung der Abstände des Laufgewichtes von der Axe einigermassen die relative Grösse der betreffenden Potentiale zu messen;

1) Die neutrale Ruhelage ist in der Figur punktirt gezeichnet.

doch dürfte für solche Zwecke eine von August vorgeschlagene Einrichtung wohl praktischer sein.[1])

Das Instrument ergab recht befriedigende Resultate, es zeigte bei allmählicher Ladung auch eine allmähliche Zunahme des Winkels $\alpha$, und bei guter Justirung fast keine Unregelmässigkeit bei der Einstellung, nur musste man möglichst heftige Schwankungen zu vermeiden suchen, da dieselben besonders bei dem schwereren Stäbchen oft längere Zeit anhielten. Bei jeder Versuchsreihe erhielt das Electrometer seine bestimmte Stellung auf dem Tische, auf welchem das Funkenmikrometer stand, und wurde durch einen mit der Schraube $h$ festgeklemmten 4 mm dicken Kupferdraht mit einer dicht hinter der Gypsumhüllung gelegenen Stelle der beiden zur Glühbatterie führenden Leitungen in Contact gebracht. Das Electrometer wurde, um seine Einstellung nicht zu stören, von einer ganz bestimmten Stelle aus mittelst des Opernguckers abgelesen, auch will ich speciell noch bemerken, dass die Angaben desselben nicht ohne weiteres miteinander zu vergleichen sind, wenn solches nicht direct angegeben, da das Gegengewicht, je nach Umständen, andere Stellungen erhielt. Um der Scheibe der Maschine, wie dies bei diesen Versuchen nothwendig, eine constante Rotationsgeschwindigkeit geben zu können, wurde eine Messingfeder an dem Gestell der Maschine angeschraubt, gegen welche die Kurbel nach dem von einem Metronom angegebenen Tacte schlagen musste. In der folgenden Tabelle III sind die Ausschläge angegeben, welche unter sonst gleichen Umständen bei glühender und bei kalter Oese sich ergaben. Die Klammern daselbst bezeichnen, zwischen welchen an der kalten Oese angestellten Beobachtungen die bei glühendem Platin vorgenommenen Ablesungen liegen. Die Lichterscheinungen sind zum Vergleiche und zur Ergänzung des Früheren noch einmal angegeben.

---

1) Mascart, Statische Electricität übersetzt von Wallentin 1. Abth. II. p. 666.

## Tabelle III.

### Oese positiv.

60 Umdrehungen der Maschine in der Minute.

| Abstand der Oese von der Platte | Electrometer-ablesung kalt | Electrometer-ablesung glühend | Lichterscheinung zwischen Oese und Platte kalt | Lichterscheinung zwischen Oese und Platte glühend |
|---|---|---|---|---|
| 4,3 | fast 0 | fast 0 | unregelmässige hin- und herschwirrende Funken. | gerade Funken. |
| 13,1 | 2<br>1 | 0 | langsam intermittirende Funken bis selten Funken, leuchtender Strahl. | gerader Funkenstrom. |
| 22,9 | 2<br>2—3<br>3—4<br>3<br>2—3<br>3 | 3 | selten Funken, dreifacher wenig convergirender Büschel, mit der Zeit häufigere Funken. | keine Funken, besonders zwei Strahlen zu sehen, von denen der obere deutlich nochmals verzweigt. |
| 31,9 | 3—4<br>3<br>3—4<br>3—2 | 2—3 | schöner zweitheiliger Büschel, vereinzelte bis seltene Funken. | strahlenförmiger Büschel, keine Funken. |
| 41,9 | 5<br>5—6<br>5<br>4—5 | 4<br>4<br>3 | recht häufige Funken, fast Strom, matte Büschel, aber mehrfach gestielt, im obersten Ast bilden sich Funken. | keine Funken, zwei Strahlen, der oberste verzweigt. |
| 61,9 | 5—6<br>6<br>6—7 | 5<br>5 | öfter Funken, dabei schöner[1]) wesentlich einstieliger Büschel. | schöner, wesentlich einstieliger, wenig divergirender Büschel. |
| 81,9 | 10—11<br>11<br>11 | 10<br>9 | selten Funken, oder auch keine, schöner einstieliger Büschel. | kaum zu sehen. |
| 101,9 | starke Schwankungen schwankt um 19<br>19—18<br>18<br>18—19<br>19—20<br>15—14<br>aber später. | 13<br>12<br>11—12 | sehr selten Funken, grosser einstieliger Büschel. | keine Funken; scharf sichtbarer wenig divergirender Strahl. |

1) wesentlich einstielig bedeutet, dass neben dem Hauptstiele noch Andeutungen von anderen solchen vorhanden sind.

Oese negativ.

| Abstand der Oese von der Platte | Electrometer-ablesung | | Lichterscheinung zwischen Oese und Platte | |
|---|---|---|---|---|
| | kalt | glühend | kalt | glühend |
| 1,8 | 0 | 0 | Funkenstrom. | einfacher Strahl. |
| 5,8 | 0 | 0 | negativer Lichtpinsel. | negativer Lichtpinsel mit Strahl davor. |
| 11,8 | 0 | 0 | do. | negativer Lichtpinsel mit schwach conischem Strahl davor, einzelne dünne Funken. |
| 21,8 | 3 | 2 | do. | negativer Lichtpinsel m. etwas Strahl davor. |
| | 2 | 1—2 | | |
| 31,8 | 5 | | do. | negativer Lichtpinsel mit mattem Strahl davor, kaum zu sehen. |
| | 8 | | | |
| | 7 | 5 | | |
| | 6 | 5 | | |
| | 7 | | | |
| 51,8 | 14 | | do. | negativer Lichtpinsel. |
| | 15 | | | |
| | 14—15 | 12 | | |
| | 15 | 12 | | |
| 71,8 | 19 | | do. | do. |
| | 18—19 | 16 | | |
| | 18 | | | |
| | 19 | | | |
| 91,8 | 24 | | do. | do. |
| | 24 | 20 | | |
| | 22 | | | |
| 111,8 | 27—28 | | do. | do. |
| | 27 | | | |
| | 28 | 24 | | |
| | 27 | 24 | | |
| | 28 | | | |

Dabei zeigte sich ein Galvanometerausschlag von ca. 30 Theilstrichen.

Die Potentiale bei kalter Oese sind, wie man sieht, keineswegs constant, wenn auch die Umstände für die Büschelbildung scheinbar dieselben geblieben sind; aber stets ergibt sich, wie man sieht, beim Glühen eine Potentialabnahme gegenüber den nächstliegenden Ablesungen. Um eine Grösse gleicher Ordnung sinkt auch das Potential an der Scheibe, sobald Incandescenz eintritt. Auch bei positiver Oese tritt die merkwürdige Erscheinung ein, dass der glühende Draht

mehr Funken gibt, als der kalte, was sich auch hier wiederholt bestätigte. Auffallend ist die starke Potentialabnahme beim Abstande 101,9. Eine andere Versuchsreihe mit allerdings veränderter Einstellung des Electrometers gibt für dieselben Versuche folgende Resultate.

Tabelle IV.

60 Umdrehungen in der Minute.

| Abstand d. Oese von der Platte | Electrometer | | Abstand d. Oese von der Platte | Electrometer | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kalt | Glühend | | Kalt | Glühend |
| 101,7 | 23 | | 81,9 | 27 | |
| | 30 | | | 28 | |
| | 31 | | | 27 | |
| | schwankt um 30 | 28 | | 28—29 | 28 |
| | | 34—35 | | | 27 |
| | 39 | 34 | | 29 | 27—28 |
| | 39—40 | 37 | | 30 | |
| | 39 | 37 | | | |
| | 39 | | | | |
| | 30 | 26 | | | |

Hier ist die Continuität besser gewahrt, indessen sind die einzelnen Ablesungen viel unregelmässiger, zeigen aber doch stets die Abnahme beim Glühen. Zeitweise treten besonders hohe Potentiale auf, die sich aber nicht dauernd erhalten. So stieg das Electrometer bei einem Abstande von 101,9 einmal bis auf 90°, wobei sich ein prachtvoller Büschel zeigte, der sich indessen, als die Einstellung auf 38—39 herabging, bedeutend verkleinerte.

Um die aus dem Platin in heissem und kaltem Zustande ausströmende Electricitätsmenge bestimmen zu können, diente ein Wiedemann'sches, für statische Electricität eingerichtetes Spiegelgalvanometer, das in die Leitung zwischen Maschine und Platinöse mittelst Kupferdrähte von der früher angegebenen Dicke eingeschaltet wurde. Durch die in der Lehre vom Galvanismus 2. Aufl. 1. 1. Thl. p. 229 gegebene Vorrichtung wurde eine passende Astasirung erzielt. Das Fernrohr und seine in Millimeter getheilte Scala erhielt seine Aufstellung ca. 2 m von dem Spiegel des Galvanometers entfernt. Die beiden zur Glühbatterie führenden Kupferdrähte

wurden möglichst dicht neben einander hin geleitet, um eine Einwirkung des Glühstromes auf das Galvanometer thunlichst zu verkleinern. Gelang dies nicht vollständig genug, und wollte man den kleinen von dem Glühstrom noch hervorgebrachten Ausschlag nicht einfach in Abrechnung bringen, so diente zur vollständigen Compensation der p. 8 erwähnte Bügel, dessen Stellung und Gestalt sich nach Wunsch verändern liess. Unter Anwendung solcher Vorsichtsmaassregeln ergaben sich die in folgender Tabelle II angegebenen Resultate, wobei die notirten Galvanometerablesungen die Mittel aus den bei sorgfältigem Arbeiten nur geringen Schwankungen um die definitive Einstellung sind.

Tabelle V.

60 Umdrehungen in der Minute.

| Abstand d. Oese von der Platte | Galvanometerablesung | | Zeichen der Oese |
|---|---|---|---|
| | kalt | glühend | |
| 2,6 | 516<br>516—517 | 517<br>516—517 | + |
| 9,6 | 455<br>455<br>454—455 | 455—456<br>454—455<br>454—455 | − |
| 103,4 | 511—512<br>513—512<br>513—516<br>513 | 514—515<br>515<br>515—514<br>514<br>513—514 | + |
| 108,4 | 457—458 | 457—458 | − |
| 4,8 | 514<br>514—515 | 515 | + |

Wie man sieht, ist der Galvanometerausschlag bei sehr verschiedenen Abständen der Oese von der Platte sowohl wenn erstere positiv, als wenn sie negativ ist, in sicher zu constatirender Weise beim Erglühen keineswegs verändert, es strömt also merklich dieselbe Electricitätsmenge aus der Spitze aus, mag der Draht die Temperatur seiner Umgebung haben, oder mag er fast bis zum Schmelzen erhitzt sein. Speciell bei den Versuchen der Tab. V waren die Umstände durchweg günstig. Der Draht war überall fast weissglühend, bei dem Abstande 108,4 zeigte sich ein ausgezeichnet

schöner Büschel mit Streifenentladungen an der positiven Oese. Beim Erglühen traten deutlich sichtbar erst ein, dann drei strahlenförmige Büschel auf. Bei negativer Spitze insbesondere sind die Ausschläge bei *k* und *gl* fast identisch, bei positivem Platin ist das weniger der Fall; fast scheint es, als ob die Stromstärke um ein ganz Geringes zunehme, wenn das Platin incandescent geworden; indessen ist dieser Unterschied nicht bestimmt genug, um weiteres daraus folgern zu können. Bei kalter positiver Oese übrigens tritt die definitive Stromstärke besonders bei grösserem Abstande der Spitze von der Platte nicht sofort ein, was bei den vielen Unregelmässigkeiten, welche die Büschel zeigen, nicht sehr auffallen kann. Bei glühendem Platin sind die Unregelmässigkeiten geringer. Beobachtet man gleichzeitig Electrometer und Galvanometer, so findet man bei gleicher Stromintensität oft sehr verschiedene, auch bei anhaltendem Drehen der Maschine sich ändernde Ausschläge an ersterem Instrument. Da nämlich die aus der Spitze austretende Electricitätsmenge bedingt ist durch den Potentialabfall an der Oese und die Leitungsfähigkeit des umgebenden Mediums, Aenderungen von letzterer aber auf verschiedene Weise (Zerstäubung der Electrode, Anziehung von Staubtheilchen, Erwärmung der Luft u. dergl.) in ziemlichem Umfange eintreten können, so ist es leicht erklärlich, dass bei gleicher Stromintensität verschiedene Electrometerablesungen vorkommen. Da die Theile des Büschels selbst aufeinander einwirken, und jede Aenderung in demselben weitere Modificationen der Art der Entladung nach sich ziehen, ein Büschel demnach eine Erscheinung ist, die eigentlich in beständiger Veränderung sich befindet, so sind Schwankungen der Galvanometer- wie der Electrometerangaben geradezu zu erwarten. So kommt es, dass, obwohl mit wachsender Entfernung der Oese von der Platte, das Potential an beiden im allgemeinen steigt, doch einzelne Messungen sich finden, bei denen der grösseren Entfernung ein kleinerer Ausschlag entspricht. Unser in der Tab. V enthaltenes Resultat scheint mit den früher erwähnten Herwig's (p. 5) in directem Widerspruch zu stehen; indessen ist zu bedenken, dass die Entladungsbedingungen für Funken

bei einem Inductionsapparate andere sind als in unserem Falle, indem sich bei solchen die Electricitäten auch direct durch den Draht der Nebenrolle ausgleichen können, während bei der Influenzmaschine bei stationärer Strömung aus der Spitze je die gesammte, an dem entsprechenden Pole erzeugte Electricitätsmenge ausströmen muss. Diese bleibt aber bei constanter Rotationsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen wesentlich dieselbe, solange nicht bedeutende Aenderungen des Potentialniveaus der mit der Maschine verbundenen Leiter eintreten. Wie weit letztere sich an den Galvanometerablesungen geltend machte, darüber gibt die folgende Tabelle einigen Aufschluss, in der einige Resultate über die Aenderung der Stromstärke mitgetheilt sind, welche bei zunehmendem Abstande der Spitze von der Platte eintritt, wobei an beiden Polen das Potential bedeutend steigt.

Tabelle VI.

Spitze positiv.

60 Umdrehungen der Maschine in der Minute.

| Entfernung d. Spitze von der Platte | Galvanometerausschlag | Mittel | Entfernung d. Spitze von der Platte | Galvanometerausschlag | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 31<br>31,5 | 31,25 | 100,9 | 26<br>27<br>26<br>28<br>29<br>27 | 27,16 |
| 1,9 | 30,75<br>30<br>31,5<br>31,5 | 30,95 | | | |
| 10,9 | 30,5<br>32<br>31<br>31,5 | 31,25 | 120,9 | 25,25<br>26<br>26,5<br>24,75<br>24,5 | 25,45 |
| 40,9 | 29,75<br>29 | 29,37 | 150,9 | 24<br>23,5 | 23,75 |
| 70,9 | 28,25<br>28,75<br>29,25<br>28,75<br>29,25 | 28,85 | 185,3 | 22,25<br>22,75<br>22,25 | 22,41 |
| | | | 210,9 | 21,5 | 21,5 [1] [2] |

1) Werden Scheibe und Spitze ganz nahe gebracht, so erhält man wieder folgende Ablesungen am Galvanometer: 29,75, 30,25; 30,25. In einem anderen Falle gingen bei einer Verschiebung von 193,3 bis 10,3 die Galvanometerausschläge von ca. 18 bis 32.

2) Bei dieser Entfernung sind störende Büschel schwer zu vermeiden.

Spitze negativ.

| Entfernung d. Spitze von der Platte | Galvanometerausschlag | Mittel | Entfernung d. Spitze von der Platte | Galvanometerausschlag | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 34,75 | 33,87 | 63,3 | 32,5 | 32,33 |
| | 33,5 | | | 31 | |
| | 33 | | | 33 | |
| | 34,25 | | | 31 | |
| 1,3 | 33,75 | 34,187 | | 33 | |
| | 34,5 | | | 33,5 | |
| | 34 | | 103,3 | 29,5 | 30 |
| | 34,5 | | | 30,5 | |
| 8,3 | 33,5 | 34,5 | 153,3 | 26 | 25,62 |
| | 34,5 | | | 25,5 | |
| | 35,5 | | | 25 | |
| 23,3 | 33,5 | 34,33 | | 26 | |
| | 35 | | 193,3 | 20,5 | 20,62 |
| | 34,5 | | | 20,75 | |

Vergleicht man die Werthe dieser Tabelle mit den Electrometerablesungen am kalten Platin, wie sie sich in Tabelle III finden, so fällt sofort in die Augen, wie gering die Abnahme der Stromstärke im Vergleiche zur Zunahme der Electrometerablesungen ist, und es scheint erklärlich, warum bei so relativ geringen Potentialänderungen, wie sie das Glühen nach sich zieht, keine bemerkbaren Aenderungen der Galvanometerangaben hervortreten. Während bei dem Uebergange von der Entfernung 1,9, zu der Entfernung 70,9 die Stromstärke nur von ca. 30 auf ca. 28 heruntersinkt, steigt die Ablesung am Electrometer von einem sehr kleinen Betrage bis zu einer Stellung von ca. 8°. Entsprechendes Ansteigen findet an der Scheibe statt, während in dieser Gegend beim Glühen der Zeiger nur um 1—2° sinkt. Natürlich beziehen sich unsere Betrachtungen nur auf einen stationären Strömungszustand, da selbstverständlich bei sehr starken Schwankungen des Electrometerstandes, wie sie bisweilen auch ohne besonders anzugebende Ursachen vorkommen, sehr erhebliche Perturbationen der Galvanometerangaben eintreten.

Bevor wir die bis jetzt erhaltenen Resultate mit dem

da alsdann auch die Electroden der Maschine anfangen, Ausströmungen zu geben.

positiven und negativen Büschelpotential unter gewöhnlichen Umständen vergleichen, wollen wir noch einige Versuche besprechen, welche mit glühenden Electroden angestellt wurden.

Da die an einer Ausströmungsstelle sich zeigenden Lichterscheinungen in nahe Beziehung zu den Lichtenberg'schen Figuren gebracht worden sind, so versuchte ich, letztere mit der incandescenten Platinöse zu erzeugen; hierbei konnte ich die Oese nicht direct auf den Isolator aufsetzen, damit die starke Erhitzung, resp. selbst Erweichung keine störenden Einflüsse ausübte, es musste vielmehr das Platin in solcher Entfernung von dem Isolator angebracht werden, dass eine merkliche Beeinflussung desselben nicht mehr stattfand. Eine 64 cm lange, 50 cm breite Glastafel wurde, nachdem sie sorgfältig gereinigt und getrocknet, auf der einen Seite mit Stanniol beklebt, und mit der so erhaltenen Belegung, nachdem diese mit der Gasleitung verbunden, auf einen Tisch gelegt. Die den Glühstrom leitenden Kupferdrähte wurden aus dem Funkenmikrometer entfernt, dann so umgebogen, dass die Oese nach abwärts gerichtet war, und hierauf wurde durch ein isolirendes Gestell der Oese eine solche Stellung gegeben, dass sie 18,6 mm über dem Glase schwebte. Letzteres erhitzte sich alsdann bei dem Glühen des Platins durchaus nicht mehr merklich, jedoch durfte die Oese nicht in directe Verbindung mit der Maschine gesetzt werden, wenn man einigermassen gut ausgebildete Figuren erhalten wollte, wohl aber gelangen dieselben, wenn eine Funkenstrecke eingeschaltet war, was durch Verbindung der Kupferdrähte und des einen Poles der Maschine mit den beiden Electroden des allgemeinen Ausladers geschah, deren Kugeln einen passenden Abstand erhielten, zunächst von 15,1 mm. Zu grosse Funkenstrecken sind nicht günstig, da sie z. B. anstatt einer positiven ausgebildeten Figur einen Haufen Sternchen ergeben. Die Maschine, deren anderer Pol abgeleitet war, wurde so gedreht, dass eine beliebige Anzahl deutlich voneinander getrennter Funken zwischen den Kugeln des Entladers auftraten, mit deren Zahl sich zugleich die Staubfiguren vergrössern und auch sonst sich erheblich veränderte. Die folgende Tabelle VII gibt eine Anzahl der erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle VII. Oese positiv.

| Zahl der Funken | Kalt | Glühend |
|---|---|---|
| 5 | Gelber Stern, umgeben von einem schwach elliptischen rothen Ring, dessen beide Durchmesser sich ergaben in zwei Versuchen zu: 11, resp. 12 cm 12,5 „ 13 „ | Unter der Spitze fast staubfreier, schwachröthlicher Kreis von einem gelben Strahlenkranze umgeben. Die beiden Durchmesser des etwas elliptischen Kreises 5, 3 cm |
| 10 | Dieselbe Figur wie bei 5 13, 15,5 Durchmesser | |
| 20 | Kleiner, staubfreier Ring, fast kreisrund, in der Mitte mit ca. 3 cm Durchmesser Strahlenkranz um denselben | Dieselbe Figur wie bei kaltem Platin, nur hat der mittlere Ring 6,6 cm Durchmesser |
| 20 | Zwei innere excentrische Kreise bei zwei Versuchen von den Durchmessern = 37, resp. 37 29 „ 26 Auch ein äusserer rother Ring, dem bei 5 Funken beobachteten entsprechend erscheint, jedoch nur theilweise ausgebildet | Innerer Ring von 53 mm Durchmesser |
| 25 | Innerer Kreis 28—30 mm Durchmesser; äusserer rother Kreis 160 mm zwischen beiden Strahlen | Innerer Kreis von 50 mm von Strahlen umgeben |
| 1 | Gibt nur wenige Sternchen | Andeutung eines staubfreien Ringes von ca. 31 mm Durchmesser |
| 5 | Gibt dieselbe Figur wie oben, nur einen kleinen leeren Fleck im Centrum. | Gibt einen Ring von ca. 31 mm Durchmesser, sonst wie früher |
| | Oese negativ. | |
| 2 | Gibt einen zur Spitze excentrischen, schwach elliptischen, in seiner Spitze fast staubfreien Ring, dessen Hauptdurchmesser 140 mm 130 „ | Undeutlich, blos Andeutungen eines kleinen Ringes |
| 5 | Ebensolche Figur mit Ring, dessen Hauptdurchmesser 140 mm 130 „ | Zwei Ringe, äusserer schlecht zu messen, innerer Ring hat einen Durchmesser von ca. 45 mm |
| 20 | Schöner, schwach elliptischer und excentrischer Ring Durchmesser 180 mm 170 mm | Zwei gut ausgebildete Ringe, innerer Ring von 64 mm Durchmesser; äusserer Ring excentrisch und elliptisch; Durchmesser 270 240 mm |

Bei sehr vielen Funken erscheint der innere Ring auch ohne Glühen, und zwar mit Andeutung einer ihn umgebenden Strahlenfigur. Die Fläche des inneren Ringes ist dabei fast staubfrei. Bei beliebiger Funkenzahl erhielt man bei zwei Versuchen für die mittleren Durchmesser der inneren und äusseren Ringe bez. 32 und 230, 41 und 300 mm. Die glühende Oese gibt bei unbestimmt vielen Funken einen grossen verzerrten Ring, der auf der Glastafel nicht ganz Platz hat, und in der Mitte einen kleineren von 37 mm Durchmesser.

Man sieht, dass auch bei derselben Funkenzahl die Figuren nicht immer gleich ausfallen, auch wenn die Glastafel, jedesmal bevor eine neue Figur gebildet wurde, abgewischt und mit Stanniol ableitend berührt worden war. Trotzdem geht aber unverkennbar aus unseren Angaben hervor, dass die Incandescenz der Platinöse im allgemeinen wie eine Vermehrung der Funkenzahl zwischen den Electroden des allgemeinen Ausladers ohne Glühen wirkt. Während bei kaltem Platin erst mit grösserer Funkenzahl im Centrum unter der Oese selbst fast staubfreie Ringe entstehen, bilden sich solche beim Glühen schon bei wenigen Funken, und die Incandescenz vergrössert die entstehenden Figuren ganz so, wie eine Vermehrung der Funkenzahl. Diese Thatsachen erklären sich leicht, wenn man bedenkt, dass beim Glühen eine Vermehrung der aus der Oese ausgetretenen Quantitäten Electricität eintritt; andererseits aber auch das Zurückströmen der Electricität von der geladenen Platte nach der Spitze hin erleichtert wird, wodurch sich, wie man annimmt, die staubfreien Ringe im Inneren bilden. Beachtenswerth ist der Umstand, dass die Figuren sich vergrössern, obwohl beim Glühen die Ausdehnung der seitlichen Lichterscheinungen abnimmt, und ebenso im allgemeinen die Schlagweite. Hr. Reitlinger hatte bei seinen in verdünnter Luft und verschiedenen Gasen angestellten Versuchen gefunden, dass die Grösse der Figuren zunimmt mit der Schlagweite und der Ausdehnung der Lichtbüschel. Dieser Satz ist jedoch, wie unsere Versuche zeigen, nicht allgemein übertragbar auf alle möglichen Fälle, vielmehr scheint die zur

Ausströmung gelangende Electricitätsmenge das wesentlich massgebende Element zu sein, welche wohl zumeist mit der Grösse der Schlagweite und der Ausdehnung der Büschel zunimmt.

Der bedeutend geringere Widerstand, den die Electricität bei ihrem Austritt aus glühenden Drähten findet, gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass unsere glühende Platinöse, wenn sie zur Erde abgeleitet dem Kopf einer geladenen Leydener Flasche (Höhe der äusseren Belegung 38 cm, Umfang derselben 31,5 cm) genähert wird, derselben in gegebener Zeit viel mehr Electricität entzieht und sie überhaupt viel vollständiger entladet, als sonst. Dass dieses Resultat nicht etwa lediglich durch den von der Hitze hervorgerufenen Luftzug bedingt ist, geht daraus hervor, dass, wenn man die Oese entlang oder auch in beliebiger Richtung an ihr vorbei gegen den Knopf hin einen Luftstrom bläst, dies durchaus keine ähnliche Wirkung hat. Wurde die erwähnte Flasche, indem man der Maschinenscheibe eine constante Rotationsgeschwindigkeit gab, geladen, so sank beim Erglühen des Platins der Zeiger des mit der Flasche verbundenen Electrometers sehr merklich, und zwar etwas stärker bei positiver Ladung der Flasche als bei negativer. Erhielt man z. B. bei kaltem Draht und positiver Electrisirung den Ausschlag 26, so ging der Zeiger beim Glühen bis auf 17 und vorübergehend sogar 16 herunter, bei negativer Ladung dagegen von 26—27 bis zu 20—19. Noch auffälliger trat der Einfluss des Glühens hervor, wenn man die Flasche bis zu einem bestimmten Potential ladet und alsdann die Abnahme desselben bei glühender und bei kalter Oese beobachtet. So sank z. B. bei positiver Ladung der Ausschlag ohne Incandescenz von 60—21; worauf nur noch eine sehr langsame Potentialabnahme stattfand. Glüht dagegen die Platinöse, so tritt ein schnelleres Sinken ein bis zu $5^0$, dann langsamer bis fast Null. Ist die Flasche negativ geladen, so geht der Ausschlag bei kaltem Draht von 55—19 herunter, beim Glühen dagegen von 55—8, bei einem zweiten unter denselben Verhältnissen angestellten Versuche bis 6. Hierauf beeinflusste das Glühen die Ladung kaum mehr, welche von

da an nur noch sehr langsam abnahm. Die glühende Oese entladet also die positiv geladene Flasche vollständiger und auch schneller als die negativ geladene, und diese Wirkung trat bei wiederholten Versuchen immer wieder mit grosser Regelmässigkeit ein. Die äussere Belegung der Flasche und die mit derselben nicht verbundene Electrode der Maschine waren stets zur Erde abgeleitet.

Unser Resultat harmonirt nicht ganz mit Erscheinungen, die Guthrie[1]) ziemlich eingehend studirt hat. Dabei entlud ein glühender abgeleiteter Draht und ebenso eine glühende Eisenkugel ein negativ geladenes Goldblattelectroskop, aber auch eine negativ geladene Leydener Flasche von $1^1/_2$ qcm Oberfläche schneller und vollständiger als dieselben positiv electrisirten Apparate. Bei sehr kleinen Electricitätsmengen, wie sie bei einem Goldblattelectroskop wohl anzunehmen (über dessen Capacität sind keine Angaben gemacht) könnte die von Elster und Geitel beobachtete positive Ladung der Luft an glühenden Körpern in Betracht kommen. Bei der Flasche ist das wohl kaum der Fall. Diese Erklärung würde auch einigermassen verständlich machen, warum bei einem heftigen Sturm der betreffende Unterschied zwischen positiver und negativer Electricität sich nicht zeigte.

Mit der polaren Verschiedenheit der Ausbreitung der electrischen Lichterscheinungen hat man auch den sogenannten Lullin'schen Versuch in Verbindung gebracht, bei dem bekanntlich die Durchbohrung eines Kartenblattes, auf das man zwei spitze Metallelectroden nicht conaxial aufgesetzt, in gewöhnlicher Luft stets an der Kathode erfolgt, während bei verdünnter die Karte in der Mitte zwischen beiden Electroden von der Entladung durchbrochen wird. Diese Ueberlegenheit der Kathode bleibt bestehen, selbst wenn man die Anode von sehr verschiedener Form nimmt. Eine Nadelspitze als positiver und eine Kugel als negativer Zuleiter gibt Durchbohrung an der letzteren, und zwar an einer Stelle, die von dem Berührungspunkte mit dem Kartenblatte aus gegen die Anode hin etwas verschoben ist. Ver-

1) Guthrie, Phil. Mag. (4) **46**. p. 257. 1873.

suche in Gasen, die keine oder nur sehr geringe polare Unterschiede in Bezug auf Büschel geben, lieferten nach Mach dieselben Resultate wie in Luft, sodass die verschiedene Grösse der Büschel nicht die Ursache des so merkwürdigen Verhaltens sein kann. Wohl aber ist nach v. Waltenhofen die Stelle, an der die Durchbohrung stattfindet, wesentlich abhängig von dem Stoffe, der durchschlagen wird. Beobachtet man die Vorgänge, die der Bildung eines Loches vorangehen, im Dunkeln, indem man nicht eine Verstärkungsflasche zur Entladung bringt, sondern die beiden der Karte anliegenden Spitzen direct mit den Polen der Maschine verbindet, so sieht man von der positiven Electrode aus über das Papier hin einen fächerförmigen Büschel sich erstrecken, der ungefähr der Kathode gegenüber endet. Dieser letzteren gerade gegenüber erblickt man eine mehr oder minder runde Stelle mit Glimmlicht bedeckt, der entsprechend auf der Seite der Anode ebenfalls ein leuchtender Fleck erscheint. Diese Erscheinung ist besonders deutlich zu bemerken, wenn man die Spitzen etwas von den Karten entfernt, aber derart, dass dabei der Ort der Durchbohrung nicht wesentlich geändert wird. Von der Kathode aus geht dann ein feiner Strahl zu der betreffenden Stelle hin, welche besonders kurz vor der eigentlichen Entladung deutlich zu sehen ist und sich nach einiger Zeit bei genügender Electricitätszufuhr in einen Funken verwandelt. Nichts Aehnliches ist an der Anode zu bemerken. Der von dieser ausgehende Büschel gleitet nicht einmal mit seiner ganzen leuchtenden Masse an dem Kartenblatt, ein grosser Theil desselben strahlt vielmehr in einiger Entfernung von demselben über das Papier hin. Trifft der Stiel des Büschels auf, so zertheilt sich derselbe sofort zu einer fächer- oder sternförmigen Figur, gleichsam als ob der leuchtende Strahl an der Karte zerstäubte. Das concentrirte Auftreffen der negativen Entladung und die durch dasselbe bewirkte starke Polarisation des Papiers, welche der Lösung des Zusammenhanges vorausgeht, an der Stelle, wo jenes Auftreffen stattfindet, scheint mir das Wesentliche bei der Sache zu sein. Da das Glühen der positiven Electrode einen concentrirteren positiven Lichtbüschel ohne Verminderung der aus-

strömenden Electricitätsmenge bewirkt, so versuchte ich, ob vielleicht durch Anwendung einer glühenden Anode die Umkehrung des Lullin'schen Versuches bewirkt werden könnte, leider jedoch ohne Erfolg. Allerdings gelang es mir, die Durchbohrung an der Anode auf folgende Weise zu bewirken. Die Schraube *x* am Funkenmikrometer wurde gelöst und der die Glassäule tragende Bügel *i* um die Schraube *y* um 180° gedreht, bis er an einen seitlich angebrachten Stift stiess. In den Ring *h* wurde nun wieder der umgypste Theil der zur Glühbatterie führenden Kupferdrähte festgeschraubt, in den anderen Ring *g* dagegen ein vorn zugespitzter Messingstab, dem man also durch Verschieben der Glasschiene beliebige messbare Stellungen geben konnte. Auch jetzt noch fand die Durchbohrung, falls Oese und Spitze an dem Papier anlagen, an der Kathode statt, mochte nun das Platin oder Messing als solche dienen. Das in einen Holzrahmen eingespannte Kartenblatt erhielt seine Stellung 6 mm von der Oese entfernt, um beim Glühen eine zu starke Erhitzung des Papiers zu vermeiden. War nun die Oese Anode, und brachte man die Messingspitze in denselben Abstand von 6 mm von dem Kartenblatt, so durchbohrte die Entladung letzteres an einer der Kathode fast genau gegenüberliegenden Stelle, und derselbe Erfolg fand auch noch bei gewissen weiteren Abständen der Messingspitze statt. Von einer bestimmmten Stelle der letzteren ab aber rückt dann die Durchbohrungstelle immer mehr gegen die Anode hin, und zwar bei geringen Verschiebungen schon recht merklich, bis dass endlich der Funke direct von der Kathode zur Anode geht und an letzterem Orte durch die Karte hindurchschlägt. Vor dem Auftreten des Funkens konnte auch hier wieder der von der Kathode zu einem Punkte an der Papierfläche gehende leuchtende Strahl beobachtet werden, während das positive Licht ganz dasselbe Verhalten zeigte wie bei der Bildung eines Loches an der Kathode. Wo auch immer letzteres geschah, stets bildete sich an der später durchbohrten Stelle, wenn man die der Funkenentladung vorangehenden Vorgänge beobachten konnte, ein leuchtender Fleck oder Punkt, deren oft auch mehrere sich

zeigten, wobei alsdann auch wohl die Entladung an mehreren Stellen durch das Papier ging. Erglühte nun die Oese, so concentrirte sich zwar der positive Büschel mehr, aber dies hatte keine Wirkung auf den Ort, wo der Funken schliesslich das Papier durchbrach. Stand die Kathode so weit entfernt, dass eben noch ihr gegenüber das Loch gebildet wurde, so konnte bei directer Verbindung der Electroden mit der Maschine bei eingetretener Incandescenz allerdings ein Verschieben der Durchbohrungsstelle nach der Anode hin nachgewiesen werden; aber dies war lediglich die Folge der Verbiegung des Papiers durch die Hitze. Liess man das Platin zuerst erglühen und setzte die Maschine erst in Rotation, nachdem die Oese wieder erkaltet war, so blieb der Erfolg derselbe. Schlug unmittelbar, nachdem die Incandescenz eingetreten, ein Flaschenfunken durch die Karte, so zeigte sich keine Verschiebung der Durchbohrungsstelle, wohl aber, wenn das Glühen einige Zeit angedauert hatte. Bei directer Verbindung mit der Maschine verging aber bei meinen Versuchen immer eine gewisse Zeit, bevor die Funkenentladung zu Stande kam, besonders bei heisser Anode, welch letztere inzwischen die Verbiegung des Papieres zu bewirken vermochte.

Die erwähnten Aenderungen der Lichterscheinungen an glühenden Electroden, die, ohne den polaren Charakter der Entladungen ganz zu verwischen, mit bestimmt erkennbaren Potentialänderungen eintraten, veranlassten mich, wie schon gesagt, Vergleichungen anzustellen mit den Potentialdifferenzen, welche Leiter zeigen, an denen positive oder negative Lichterscheinungen auftreten. Klebt man eine Nähnadel an die Kugel einer Flasche und ladet diese bei Ableitung der äusseren Belegung und einer der Electroden der Maschine mit der anderen positiv oder negativ, so gibt ein mit der Flasche verbundenes Electrometer durchaus nicht immer Potentialverschiedenheiten an, höchstens scheint nach längerer Zeit und constanter Drehung der Scheibe bei negativer Ladung ein etwas geringerer Ausschlag einzutreten. Als an Stelle der Nadel[1]) ein mit einer Kugel versehenes Stäbchen

1) Bei feinen Spitzen sind bekanntlich die polaren Unterschiede am wenigsten ausgeprägt.

angeklebt wurde, aus dem sehr schöne Büschel hervortraten, erhielt ich für positive Ladung 38°, für negative 35—36° Ausschlag, also eine Differenz, die durchaus nicht bedeutender ist, als die zwischen glühender und kalter Oese. Doch trat auch hier bei wiederholten Versuchen, bei denen theilweise die kleine Kugel von dem genannten Stäbchen abgeschraubt war, sodass die Electricität einfach aus dessen nicht zugespitztem Ende ausströmte, wobei sich die polaren Unterschiede noch sehr gut zeigten, nicht beständig ein höheres Potential für positiv electrisirte Körper ein. Erhalten wurden unter anderem folgende Resultate:

Maschine langsam nach Metronom gedreht.

| Kugel abgeschraubt. Ladung der Flasche. | Kugel aufgeschraubt. |
|---|---|
| 40 | |
| + 34—33 | — 36—37 |
| 36—37 | 37—38 |
| Flasche entladen und neu geladen. | |
| 33—34 Schwankungen | |
| 36—37 | + 35—34 Dabei sehr |
| + 37 | 34—33 schöne Büschel |
| 35 längere Zeit anhaltend | |
| 36—37 | |
| 38—39 Dieser Ausschlag bleibt längere Zeit. Das Glimmlicht sehr gut und charakteristisch zu sehen. | |
| 36—37 | |
| — 38 | |
| 38—37 | |

Bei directer Verbindung des Stäbchens mit der einen Electrode der Maschine und Ableitung der anderen beobachtete man in einem Falle bei +39 bei −33 Grad, indessen schon bei 30 Grad zeigte sich der positive Büschel vollständig charakteristisch ausgebildet. Andere male aber fand sich kein Unterschied für die beiden Electricitäten, bei abgeschraubter Kugel fand sich sogar bei negativer Electrisirung ein bedeutend höheres Potential (45 bei −, 40 Grad bei +). Es ist also mit dem Auftreten des negativen Lichtes nicht nur nicht immer ein niedrigeres Potential verbunden, es kommen auch ganz entschieden Umkehrungen des Verhältnisses vor. Hält man die Maschine an, und beobachtet

an der früher erwähnten Flasche alsdann die Abnahme des Potentials zugleich mit der Lichterscheinung, so findet man allerdings, dass die positive etwas früher aufhört, z. B. bei 14 Grad, während die negative bis 11 Grad reicht.[1]) Ebenso lange hört man das zirpende, resp. knisternde Geräusch, welches die Büschel stets begleitet, schliesslich nur noch in längeren Intervallen intermittirend. Aber noch bei 15 Grad gibt die positive Electricität einen ganz deutlich ausgebildeten Büschel, während bei 30 Grad Ausschlag die negative Flasche einen ganz unbedeutenden Lichtpinsel liefert, der vom einfachen Glimmen kaum zu unterscheiden ist. Die charakteristischen polaren Formunterschiede können daher nicht wohl durch die verschiedene Höhe des Potentialniveaus bedingt werden, unter dem sie auftreten. Es mag wohl sein, dass bei schönen positiven Büscheln, wie bereits Belli angegeben, öfters höhere Potentiale vorkommen, als bei negativen Entladungen; schon Faraday[2]) hat indessen bemerkt, dass er so auffallende Unterschiede wie der italienische Physiker nicht zu finden vermochte, ging aber leider nicht näher auf die Sache ein.

Näherte man der mit dem Electrometer verbundenen Flasche eine abgeleitete Spitze, so zeigte sich ein den früheren Versuchen ganz entsprechendes Verhalten. Man erhielt z. B. bei langsamem, gleichmässigem Drehen folgende Ausschläge:

| Flasche positiv | Flasche negativ |
|---|---|
| 8—9 | bei Ablesung 9 zeigen sich |
| 7 | Funken |
| 7 | |

Spitze weiter entfernt =

| | |
|---|---|
| 39 Grad | 40 Grad Funken |

bei schnellem Drehen (60 Umdrehungen in der Minute) bleibt die Stellung dieselbe.

1) Bei aufgeschraubter Kugel habe ich übrigens einen polaren Unterschied weder beim Beginn noch beim Aufhören der betreffenden Lichterscheinungen finden können. Der Beginn des Knisterns wie des Leuchtens trat für beide Electricitäten in einem Falle bei 55 Grad ein, das Aufhören in einem anderen ebenso bei 36 Grad, sogar schien es, als ob der positive Büschel etwas länger anhielte.

2) Faraday, Exper. res. 1. p. 1521.

Ist die Spitze 6,2 cm von dem Knopfe der Flasche entfernt, so geben 60 Umdrehungen in der Minute folgende Ausschläge:

| Flasche positiv | Flasche negativ |
|---|---|
| 38—39 | bis gegen 40 |
| 38 | |

Unter Umständen gibt die negative Flasche schon viel früher Funken, selbst bei 32 Grad. Alsdann brechen aber vorher plötzlich Büschel hervor, die jedoch nur zeitweise aufzutreten und den Funken das geeignete Terrain vorzubereiten scheinen.

Schon Matteucci hat beobachtet[1]), dass bei starken Ladungen sich die negative Electricität schneller zerstreut als die positive, während bei schwachen, in Uebereinstimmung mit Biot, der Zerstreuungscoëfficient für beide Electricitäten derselbe bleibt. Dies letztere Resultat hat Warburg bestätigt[2]) und zugleich darauf hingewiesen, dass bei dieser Art der Zerstreuung die Ableitung durch die Stützen und die Staubtheilchen in der Luft die Hauptrolle zu spielen scheinen, was wieder Nahrwold durch eine specielle Untersuchung bestätigte. Es würde sich demnach die verschieden schnelle Zerstreuung für beide Electricitäten nur dann zeigen, wenn der Electricitätsverlust durch eigentliche Büschel- und Glimmentladungen bedingt ist, während, wenn derselbe durch Ableitung der Stützen, vielleicht auch Einwirkung der Staubtheilchen hervorgerufen ist, keine polaren Unterschiede hervortreten. Doubrava sieht seinen Anschauungen zufolge die übrigens auch von Röntgen beobachtete Thatsache als eine Täuschung an, indem gleiche Electrometerausschläge für positive und negative Electricität nicht gleichwerthig seien. Nach unseren später zu beschreibenden Versuchen ist diese Behauptung aber nicht aufrecht zu erhalten. In der That verliert sich bei einer negativ geladenen Flasche die Electricität, falls die weitere Zufuhr derselben gehemmt wird, schneller und vollständiger als bei derselben positiv

1) Matteucci, Ann. de chim. et de phys. (3) **28.** p. 385. 1850.
2) Warburg, Pogg. Ann. **145.** p. 598. 1872.

geladenen Flasche; insbesondere treten die Differenzen bei kleineren Ladungen hervor. An der grossen Flasche wurde die Kugel abgeschraubt und die in derselben befindliche Spitze frei gelegt, sodass also die darin enthaltene Electricität gegen die Decke hin strömte. Sobald durch vorsichtiges Drehen der Zeiger des Electrometers ohne zu schwanken eine bestimmte Stellung eingenommen, wurde die Maschine plötzlich angehalten und durch Zählen der Schläge des Metronoms bestimmt, wie viel Zeit verstrich, bis eine gewisse tiefere Ablesung erhalten worden.

Folgende kleine Tabelle gibt einige Resultate.

| | Anzahl der Metronomschläge | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ablesung | + | | − | | |
| 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 30 | 37 | 36 | 24 | 26 | |
| 25 | 58 | 53 | 41 | 41 | |
| 20 | 116 | 120 | 70 | 70 | |
| 15 | — | — | 156 | 150—180 | |

Beobachtete man die Zeit, während der Zeiger von 60 bis 40 sank, so ergab sich kaum eine Differenz:

| | 60 — 40. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| positiv = | 16 | 14 | 15 | | |
| negativ = | 13 | 14 | 12 | 14 | 14 |

Dagegen vermindert sich die Ladung bei negativer Electrisirung im ganzen stets mehr als die positive. Letztere zeigt von 20 an eine nur noch unbedeutende fernere Abnahme, während bei negativer Electricität derselbe Zustand erst bei 15° eintritt. Wird an der Flasche, während sonst alles gleich geblieben, die Kugel wieder über die Spitze geschraubt, so erhält sich das Potential ziemlich auf derselben Höhe, wenn gleich schnell gedreht wird (langsames Drehen gibt übrigens auch keine grossen Differenzen). Aber nach dem Aufhören der Rotation verliert sich die Ladung erheblich langsamer und sinkt überhaupt nicht so tief hinab. Der Rest, der sich nur noch sehr langsam verliert, zeigte den Ausschlag 30°. Dass die obige verschieden schnelle Abnahme der Ladung für positive und negative Electricität nicht durch Influenzwirkungen bedingt ist, ergab sich aus

zahlreichen Controlversuchen, bei denen die Stellung der Flasche wie der Zuleitungsdrähte mannigfach variirt wurde. Verband man die Flasche unter Einschaltung des Galvanometers mit der Maschine, deren anderer Pol wie die äussere Belegung abgeleitet waren, so zeigten sich indessen wieder keine polaren Differenzen bei gleichzeitiger Beobachtung des Electrometers und des Galvanometers. Die Resultate fielen allerdings nicht sehr regelmässig aus, die Stromstärke schwankte etwas, und die Electrometerausschläge zeigten nicht unerhebliche Aenderungen. Wie überhaupt fast bei allen derartigen Messungen, die im Laufe dieser Untersuchung vorkamen, stieg zuerst der Zeiger sehr hoch, um bei andauerndem gleichen Electricitätszufluss allmählich zu sinken, und mit der Zeit eine andauernde Einstellung anzunehmen, die indessen meist bei constant fortgesetzten Drehen der Maschine nach einiger Zeit wieder verlassen wurde.[1]) Ich gebe in dem Folgenden einige meiner Beobachtungen wieder.

Tabelle VIII.

| Flasche positiv. | | Flasche negativ. | |
|---|---|---|---|
| Galvanom.-Ausschlag | Electrometer-Ausschlag | Galvanom.-Ausschlag | Electrometer-Ausschlag |
| 17,5 | 40—41 | 15,75 | 41 |
| 18 | 38—37 | 16,25 | 37—38 |
| 18 | — | 16 | 38 |
| 17 | — | 17 | 36 |
| 17,75 | 37 | — | — |
| 8,5 | 42—43 | 11,5 | 50 |
| 9 | | 11,5 | |
| 13 | 38 | 14,5 | 45 |
| 13 | | 15,5 | 43—42 |
| | | 16 | 38—39 |
| 15 | 41 | 15 | 48 |
| 16 | 39—40 | 14,5 | 41 |
| 14 | 38—39 | 14,5 | 40 |
| 14,5 | — | 14,5 | 39 |
| 15 | — | — | — |

Wiederum schien es hierbei, als ob nach längerer Zeit bei negativer Ladung sich tiefere Einstellungen ergäben,

1) Hierbei macht wohl jedenfalls die Erwärmung an der Spitze und die Auflockung adsorbirter Gasschichten ihre Wirkung geltend.

obwohl dieselben durchaus nicht immer beobachtet wurden. Auch ergaben sich überhaupt die niedrigsten Ablesungen bei negativer Electrisirung. Die Stromstärke ist bald bei positiver, bald bei negativ geladener Flasche etwas grösser, bald auch merklich gleich, im Mittel dürfte wohl letzteres der Fall sein. Scheinbar widerspricht dies der Thatsache, dass eine negativ geladene Flasche ihre Electricität schneller verliert, als eine positiv geladene. Aber der Versuch p. 36 zeigte uns, dass schon bei einer Abnahme von 60 — 40 nur sehr geringe Differenzen auftreten. In unserem Falle, wo die abgeflossene Electricität sofort wieder ersetzt wird, sind die Potentialschwankungen entsprechend der an den Kämmen der Maschine und der Spitze der Flasche auftretenden Entladungsdiscontinuitäten nur sehr gering, sodass daher die Unterschiede für beide Electricitäten nicht aufkommen können. Speciell überzeugte ich mich, dass, wenn der eine Pol der Maschine direct, der andere unter Einschaltung des Galvanometers zur Gasleitung abgeleitet wurde, bei constanter Rotationsgeschwindigkeit Anode wie Kathode dieselbe Electricitätsmenge lieferten, was folgende Zahlen erhärten:

| Mit Galvanometer verbunden | |
|---|---|
| positive Electrode | negative Electrode |
| 33 | 33 |
| 34,25 | 34,5 |

Bisher haben wir nur die Ausströmungen aus einer kleinen Kugel oder verschiedenen Spitzen in die freie Luft beobachtet, bei der nur entfernte abgeleitete Gegenstände, wie die Decke und die Wände des Zimmers, in Betracht kommen. Stellt man der Spitze, aus der die Electricität ausströmt, eine abgeleitete Metallplatte gegenüber, so erhält man cet. par. bedeutend grössere Ablesungen bei positiver als bei negativer Ladung der Spitze. In dem Folgenden sind die Ausschläge angegeben, welche erhalten wurden, wenn das Electrometer mit dem die Glühbatterie, das Galvanometer und die Platinöse enthaltenden Leitersysteme in Verbindung stand, und die früher erwähnte, jetzt abgeleitete Platte durch Verschieben der Glasschiene dem Platin mehr oder weniger genähert wurde.

Tabelle IX.

| Abstand der Platte von der Oese | Electrometerabstand | |
|---|---|---|
| | Oese + | Oese − |
| 21,7 | 7–8 | 3—4 mehr 3 |
| | 11 anfangs, dann | 5—6 |
| 21,7 | 9 | 4—5 |
| | | 4 |
| 51,7 | 20—25 schwankt bei Funken | 11 |
| | 18 kein Funken | 11—10 |
| | 10 | 10 |
| | 20—25 schwankt bei Funken | 13 |
| | 22 ca. | 12 |
| | 22—25 do. | 10—11 |
| | | 10 |
| 121,7 | 40—50 schwankt | 42 |
| | 42 | 40 schwankt |
| | 40—50 do. | 35—38 |
| | 43—44 | 34 |
| | | 35 |
| 181,7 | 45—50 | 90 |
| | 45—46 | 85—90 |
| | 45 | |
| | 44 | |
| 67,3 | 26 | 8—9 |

Trotz des erheblichen polaren Potentialunterschiedes an der Oese sind doch die Stromstärken nicht merklich voneinander verschieden bei mittlerem Abstande, wenn man ohne Aenderung des Abstandes den Strom von der einmal als Kathode, dann als Anode dienenden Oese zur Platte gehen lässt, wie folgende Zahlen zeigen:

Galvanometerablesung.

| Oese + | Mittel | Oese − | Mittel | Oese + | Mittel | Oese − | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25,5 | | 26 | | 28,25 | | 28,5 | |
| 25 | 25,41 | 26,5 | 25,5 | 28,25 | | 28 | |
| 25,75 | | 25 | | 27,75 | 28,05 | 28,5 | 28,25 |
| | | 24,5 | | 28,25 | | 28 | |
| | | | | 27,75 | | | |

Nach der Tab. IX ist also nur, solange die Platte sich in einer gewissen Nähe der Spitze befindet, cet. par. das positive Potential immer höher als das negative, und erscheint diese Differenz lediglich als eine Folge der Influenz, welche Platte und Spitze auf einander ausüben. Sobald diese nicht mehr zur Geltung kommt, verschwindet der scheinbare Unterschied

der Electricitäten, und kann, wie wir sehen, sogar das umgekehrte Verhältniss zur Geltung kommen.

Wenn man daher aus den vorliegenden Versuchen einen allgemeinen Schluss ziehen darf, so scheint es nur der zu sein, dass die polaren Verschiedenheiten in der Form der leuchtenden Entladungen von der Höhe des Potentials an der Electrode, aus der die Electricität ausströmt, innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist, obgleich dasselbe auf die mehr oder minder vollkommene Ausbildung der Büschel entschieden Einfluss ausübt, wenn man auch der negativen Electricität eine gewisse grössere Leichtigkeit, in die Luft ausströmen zu können, besonders bei geringeren Potentialwerthen, nach den p. 36 angeführten Beobachtungen jedenfalls zugestehen muss. Mir will es daher vorkommen, als ob bei der Erklärung der so merkwürdigen polaren Verschiedenheit der beiden Electricitäten besonders die Momente ins Auge zu fassen seien, welche die mehr oder minder grosse Ausbreitung der auftretenden Entladungen bedingen, als deren Folge, nicht Ursache dann die sich zeigenden Potentialverschiedenheiten jedenfalls grösstentheils aufzufassen sind. Stellt man einer abgeleiteten Platte eine electrisirte Spitze gegenüber, und tritt dieselbe Electricitätsmenge aus letzterer in Entladungen aus, die sich cet. par. in einem Falle über einen Raum von kleinerem Querschnitt verbreiten, als im anderen Falle, an den betreffenden Stellen also einmal grössere Electricitätsmengen durch gleiche Querschnitte gehen, als das andere mal, so ist eine solche intensivere Strömung nothwendig von einem stärkeren Potentialgefälle begleitet, es muss also auch in dem ersteren Falle, wenn die Electricitätszufuhr, wie gesagt, eine gegebene ist, das Potential der Spitze ein niedrigeres sein, sobald der stationäre Zustand eingetreten ist. Die Strömung ist bei Büscheln keine gleichmässige in dem Querschnitte des von der Entladung eingenommenen Raumes, wie schon der directe Anblick der Erscheinung lehrt. Durch verschiedene Elemente derselben werden wahrscheinlich recht verschiedene Electricitätsmengen in gleicher Zeit fortgehen; sicher herrscht ja wohl in den leuchtenden Zweigen der Büschel ein anderer Zustand, als in den dunklen Zwischen-

räumen, indessen im Mittel aus vielen Elementen und über eine gewisse Zeit ausgedehnt, werden unsere Betrachtungen dennoch Geltung behalten. Sind abgeleitete Leiter lediglich in weiterer Entfernung vorhanden, sodass eine merkliche Influenz nicht mehr statthaben kann, so tritt eine Entladung lediglich in die Luft ein. Es bilden sich electrische Luftwolken, deren Spannungen oft zu gering sind, als dass sie sich selbst an neutralen Leitern entladen können.[1]) Die eigentliche Strömung der Electricität verliert sich daher in einiger Entfernung von dem sich entladenden Körper. Wenn dieselbe bei negativer Ladung geringer ist, als bei positiver, worauf auch die weniger ausgedehnten Lichterscheinungen bei jenen hinweisen, so braucht jetzt das negative Potential cet. par. nicht mehr niedriger zu sein, als das positive, und können je nach den Umständen, denen die Entladungen in der Luft begegnen, sich recht verschiedene Verhältnisse für die Potentialniveaus der Körper, aus denen die Electricität ausströmt, ergeben, was ja auch die Erfahrung bestätigt. Die Beobachtung, dass unter sonst gleichen Umständen eine positive Spitze gegen eine abgeleitete Platte hin längere Funken als eine negative gibt, erklärt sich dann einfach daraus, das eben die negative Spitze das zur Funkenentladung nöthige Potential nicht erreicht, weil eben dabei ein genügender Electricitätsabfluss durch Glimm- und Büschelentladung erreicht wird. Bei positiver Spitze bemerkt man bei Beobachtung des allmählichen Aufsteigen des Potentials, etwa nach Aufhören des Glühens, wie zuerst Büschel auftreten, die aber nicht genügend Electricität wegführen, um ein weiteres Ansteigen des Potentials zu hindern, bis endlich ein Funken eine grosse Quantität Electricität hinwegschafft. Hierbei fällt der Zeiger des Electrometers plötzlich recht bedeutend und steigt dann allmählich auf, bis er die dem Funkenpotential entsprechende Ablesung erreicht u. s. f.

Man könnte nun allerdings einwenden, die Entladungen am positiven und negativen Pole seien nicht in gleicher Weise discontinuirlich, es seien stärkere Schwankungen des Poten-

1) Maxwell, Lehrb. der Electricität u. des Magnetismus. Uebersetzung von Weinstein 1. p. 58. 1883.

tialniveaus am positiven Pole vorhanden, was auch Baille besonders hervorhebt. W. de la Rue konnte bei seiner grossen Chlorsilberbatterie mit dem rotirenden Spiegel das positive Licht mit Leichtigkeit in seine Einzelentladungen auflösen, während das negative Licht continuirlich erschien. Da nun das Electrometer bei Schwankungen des Potentialniveaus einen zwischen den Extremen gelegenen Werth angibt, so könnte der Fall eintreten, dass das Maximum des Potentialwerthes, bei dem die Ausströmung der positiven Electricität stets allein stattfände, immer höher läge, als das an der Kathode erreichte Maximum. Aber Gaugain hat durch directe Messungen gezeigt, dass bei den Einzelentladungen der positiven Büschel nur sehr geringe Potentialschwankungen eintreten. Damit stimmt überein, dass die durch solche Entladungen übergeführten Electricitätsmengen gegenüber den bei Funkenentladungen beförderten nur sehr gering sind, wie das die Herren de la Rue und Hittorf gefunden haben. Bei schwachen, dem Büschelcharakter sich nähernden Funken finden nur sehr geringe Schwankungen des Zeigers am Electrometer statt, die lange nicht die Grösse des Betrages erreichen, um den der Werth des Potentials bei positiver leuchtender Entladung bisweilen kleiner ist, als ein solcher, bei dem negative Lichterscheinungen auftreten, ohne dass die charakteristischen Unterschiede verwischt wären. Auch scheint mir nicht einmal nothwendig zu sein, dass zu den Zeiten, da in dem rotirenden Spiegel sich dunkle Intervalle zeigen, gerade die gesammte zuströmende Electricitätsmenge zur Erhöhung des Potentialniveaus diene, da dieselbe ja sehr wohl auch zu einer etwaigen Arbeitsleistung, vielleicht chemischer Natur, verwendet werden mag, welche die Entladung erst ermöglicht, resp. ihr den Weg bahnt. Zeigen sich ja doch auch in den Geissler'schen Röhren bei continuirlicher Durchströmung derselben dunkle Räume.

Diese Auffassung über die Ursache, welche das Auftreten niedrigerer negativer Potentiale bedingt, scheint mir in keinerlei Widerspruch mit den Beobachtungen von Nahrwold und Hittorf zu stehen. Bei den Versuchen des ersteren gab ein in einen innen mit Glycerin bestrichenen Metallcylinder

isolirt eingeführter, glühender Platindraht an die umgebende Luft Electricität ab, und es trat ein Maximum der Ladung ein, welches in Uebereinstimmung mit unseren Versuchen bei negativer Electrisirung kleiner war, wenn an die Wände ebensoviel Electricität abgegeben, als an dem Drahte aufgenommen wurde. Ferner mag auch die grössere Ausbreitung der positiven Entladung nicht ohne Einfluss geblieben sein, besonders auf die Schnelligkeit, mit der das Maximum eintrat. Ebenso erklärt es sich leicht aus unseren Anschauungen, wenn Hittorf in einer bis zu einem gewissen Grade evacuirten Glasglocke bei seinem als Kathode dienenden Flugrad früher positives Glimmlicht auf dem als Anode dienenden gegenüberliegenden Metallringe auftreten sah, als im umgekehrten Falle, wenn auch bei der dort angewandten Verdünnung (von 9 mm) vielleicht noch andere Momente in Betracht kommen. Ganz ähnlich erklärt sich auch der Umstand, dass das Glimmen in gewöhnlicher Luft an der positiven Electrode so viel leichter auftritt daraus, dass die cet. par. von der Kathode ausgehenden geladenen Theilchen so viel zahlreicher auf die Anode auftreffen, als im umgekehrten Falle, wo eine viel stärkere Zerstreuung der entladenen Electricitäten in der Luft stattfindet.[1])

Mir will es scheinen, als ob alle polaren Anomalien, die man beim Uebergange von electrischen Entladungen zwischen Körpern von verschiedener Ausdehnung und Krümmung beobachtet haben will, nur dann auftreten, wenn es zu Büschel-, resp. Glimmentladungen kommt, da bei reinen Funkenentladungen keinerlei polare Verschiedenheiten zu bemerken sind, obwohl man solche ebenfalls annehmen zu müssen geglaubt hat. So sollte bei gegebener Schlagweite und Ableitung einer Electrode bei zwei gleichen Kugeln das zur Entladung nöthige negative Potential kleiner sein, als das entsprechende positive. Baille hat durch sorgfältige Messungen

1) Auch bei Lichtenberg'schen Figuren, die sich um zwei entgegengesetzt geladene und gegenseitig in ihrem Wirkungskreis befindliche auf einen Isolator aufgesetzte Spitzen bilden, umfasst, wie es scheint, stets die positive Figur die negative. Planté, Untersuchungen über Electricität übersetzt von Wallentin. p. 226.

mit einem absoluten Electrometer gezeigt, dass dem nicht so ist. Auch die Electroden einer Influenzmaschine haben nach demselben Forscher, falls beide isolirt sind, gleiche Potentiale von entgegengesetztem Zeichen, solange noch Funken auftreten, und nicht lediglich Büschel vorhanden sind, bei denen dann allerdings der negative Pol ein kleineres Potential erhält. Mach und Doubrava haben aus Versuchen mit dem electrischen Thermometer geschlossen, dass gleichen Schlagweiten auch gleiche Potentialdifferenzen entsprechen müssten. Da sie aber an ihrem Electrometer kleinere Ausschläge erhielten, wenn die negative Electrode isolirt und die andere abgeleitet war, als im umgekehrten Falle, so schlossen die Herren auf eine Unsymmetrie der die beiden Pole umgebenden Niveauflächen. Diese sollten an der Anode dichter zusammengedrängt sein, als an der Kathode, der Nullpunkt daher nicht unmittelbar in der Mitte zwischen beiden liegen, was sich bei Versuchen mit einer 6,8 m langen Wasserröhre angeblich bestätigte, indem deren mittelster Theil sich als negativ erwies. Diese Unsymmetrie der Niveaufläche sollte je nach dem Stoffe, in dem die Entladungen stattfinden, sich ändern, sodass z. B. in Olivenöl der Nullpunkt näher dem negativen Pole, in Terpentinöl genau in der Mitte läge. Doubrava erklärt aus dieser Annahme die polaren Verschiedenheiten der Büschel, der Lichtenberg'schen Figuren und des Lullin'schen Versuches.

Schon Wiedemann hat Bedenken gegen die Versuche Mach's und Doubrava's erhoben, ohne indessen besondere Experimente zu deren Widerlegung anzustellen. Meine Messungen haben mir auf das Entschiedenste ergeben, dass im Falle vereinzelter oder in nicht zu kurzen Intervallen aufeinander folgender Funken bei constanter Funkenstrecke und Ableitung einer Electrode die Ausschläge des mit der anderen verbundenen Electrometers die gleichen sind, mag nun die isolirte Electrode positiv oder negativ electrisirt worden sein. Dabei wurden verschieden grosse Funkenstrecken, theils in Verbindung mit Verstärkungsflaschen von verschieden grosser Capacität, theils ohne solche verwendet. Ebenso vertauschte und änderte man die Electroden, indem

man z. B. die beiden Pole der Maschine mit den Electroden eines allgemeinen Ausladers verband, und zwar so, dass bei verschiedenen Versuchen nicht immer die gleichen Theile miteinander in Verbindung gebracht wurden, stets ergab sich das gleiche Resultat.[1]) Will man regelmässige Ablesungen am Electrometer erlangen, so muss man sich natürlich davor hüten, den Zeiger stossweise ansteigen und starke Schwankungen desselben eintreten zu lassen. Ich erreichte das gewünschte Ziel, indem ich direct die Axe der Maschine mit der Hand drehte, und so den betreffenden Electroden ganz allmählich die nöthige Ladung gab. Folgen sich eine Reihe Funken in nicht zu kurzen Intervallen, so sieht man nach jeder Explosion den Zeiger bedeutend fallen, dann allmählich wieder bis zu derselben dem Entladungspotential entsprechenden Stelle ansteigen, hierauf erfolgt auf's neue ein Funken u. s. f. Zeigen sich wirklich einmal Schwankungen, die bei Funken infolge Corrosion der Electroden oder ähnlicher anderer Umstände leicht eintreten können, so sind solche Unregelmässigkeiten bei beiden Electricitäten zu beobachten. Vergleicht man die Messungen Baille's mit den unserigen, so muss man zu der Anschauung gelangen, dass die Annahmen der Hrn. Mach und Doubrava durchaus der nöthigen Begründung entbehren, und müssen vermuthlich Besonderheiten ihres Electrometers gewesen sein, welche die ceteris paribus verschiedenen Ausschläge bei positiven und negativen Ladungen bewirkt haben. Folgen sich die Funken sehr rasch aufeinander, so ist die Ablesung am Electrometer bedeutend geringer als bei vereinzelten Funken, theils weil den rasch aufeinander folgenden Schwankungen des Potentials der Zeiger eine gewisse Mittelstellung einnehmen muss, theils, weil auch in einem solchen Falle die Erhitzung und Verdünnung der Luft die Funkenbildung erleichtert. Alsdann habe ich bei Isolirung beider Electroden erhebliche polare Potentialunterschiede gefunden. Gibt man dem Electrometer eine geeignete Einstellung, so kann man dann wohl sehen, wie beim positiven Pole der

1) Selbstverständlich nur so lange, als die Funken merklich gerade, und keine Büschel auftreten.

Zeiger bis 90° oder noch weiter getrieben wird, während beim negativen sich nur ein Ausschlag von 15° oder weniger ergibt. Bei kleinen Funkenstrecken kann man durch entgegengesetztes Drehen der Scheibe bisweilen erreichen, dass man ceteris paribus einen Funkenstrom mit vertauschten Polen erhält. Sofort aber ändert sich das Verhältniss der Ausschläge, und dasselbe ist der Fall, wenn man die Funken zwischen den Kugeln des allgemeinen Ausladers überspringen lässt, und diese abwechselnd mit den verschiedenen Polen der Maschine verbindet. Man muss hierbei bedenken, wie schon Hittorf bemerkt, dass die Spitzenkämme an der Maschine, an denen man ja auch im Dunkeln polar verschiedene Lichterscheinungen sieht, aus ähnlichen Gründen, wie wir sie bei der der Scheibe gegenüberstehenden Oese angeführt haben, sehr wohl einigermassen je nach den Polen verschieden wirken können.

Bei einer Holtz'schen Maschine habe ich übrigens nicht dieselben polaren Unterschiede beobachtet, sondern dafür andere Unregelmässigkeiten erhalten, sodass die specielle Einrichtung der betreffenden Maschine ebenfalls Einfluss zu haben scheint. Bei Verbindung einer der Electroden mit der Gasleitung und Herstellung eines Funkenstromes zwischen denselben verschwindet indessen der polare Unterschied vollständig oder reducirt sich jedenfalls auf einen sehr kleinen Betrag.[1]) Bei mangelhafter Ableitung der einen Electrode, z. B. einfacher Verbindung mit dem Tische, ergaben sich Werthe, die zwischen den Extremen lagen. Bei langsam aufeinander folgenden Funken (in Intervallen von 4—5 Secunden) hat Baille gefunden, dass für Kugeln von verschiedenem Durchmesser bei gegebener Schlagweite das Funkenpotential dasselbe ist, es mag nur die kleinere oder die grössere Kugel abgeleitet, die andere direct geladen werden. Der vermeintliche polare Unterschied beim Uebergange von Funken zwischen Körpern von verschiedener Krümmung, auf den Faraday's Versuche hingewiesen, den aber schon Riess bestritten[2]), existirt auch nach meinen Versuchen,

1) Wenn sich bei einem Funkenstrom eine starke Lichthülle ausbildet, so mag dieselbe ähnlich wie ein Lichtbüschel wirken.

2) Riess, Lehre von der Reibungselectricität 2. p. 130. 1853.

die ich mit einer Kugel von 100 mm und einer solchen von 28,8 mm Durchmesser anstellte, nicht. Nur muss man die knisternden, der eigentlichen Funkenentladung vorangehenden schwachen Funken vermeiden, welche das Funkenpotential stets erniedrigen, und bei meinen Versuchen die besonders leicht bei isolirter kleinerer Kugel auftraten.

Doubrava findet eine vollständige Uebereinstimmung mit seinen Anschauungen in den Resultaten, die ihm Entladungen in verschiedenen Flüssigkeiten lieferten. Bei Olivenöl, das, auf eine Karte aufgetragen, Durchbohrungen an der Anode gibt, sollten sich in der That die polaren Unterschiede umkehren, die negativen Büschel grösser sein, als die positiven, auch die Lichtenberg'schen Figuren ihr eigenthümliches Aussehen vertauschen. Doubrava wiederholte den Lullin'schen Versuch in Olivenöl und erhielt, wenn ich ihn recht verstehe, eine Durchbohrung der Karte am positiven Pol. Gleichzeitig verbreitete sich von der Kathode aus auf der derselben zugewendeten Seite ein Büschel, ganz entgegen dem, was man in Luft beobachtet, während in Terpentinöl die in letzterer gesehenen ähnliche Erscheinungen sich zeigten. Schon Holtz[1]) hat darauf hingewiesen, dass seine Versuche mit denen Doubrava's nicht ganz im Einklange sind. Er erhielt bei Terpentinöl und Olivenöl vielmehr bedeutend grössere positive als negative Büschel ebenso wie Righi in Wasser.[2]) Ich selbst habe mit Holtz ganz übereinstimmende Resultate auf folgende Weise bekommen. In zwei unten zu einem kurzen Schenkel umgebogenen Glasröhren wurden zugespitzte Kupferdrähte eingekittet, die längeren Schenkel zum Theil mit Quecksilber angefüllt und in dieses die früher genannten mit Kautschuk überzogenen Drähte als Zuleiter der Electricität eingetaucht. Durch passend angebrachte Glasscheiben mussten die mit Quecksilber gefüllten Theile der Glasröhren vor dem Zertrümmern durch Funken geschützt werden, welches ganz besonders leicht an der Kathode eintrat. Wurden nun

1) Holtz, Wied. Ann. **11.** p. 513. 1880.
2) Righi, Nouv. Cim. (3) 1. p. 257. 1877.

die beiden mit den Kupferspitzen versehenen Schenkel der Glasröhren in einer offenen Schale unter die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, so konnte man je nach der gegenseitigen Entfernung, die man ihnen gab, Funken oder Büschel oder auch blos convective Entladungen erhalten. Stets zeigte sich bei Oliven- oder Terpentinöl an dem negativen Pol ein kleiner heller Stern, an dem positiven aber ein bedeutend längerer Büschel, der aus wenigen dicken Verästelungen bestand, die geringere Divergenz zeigten, als dies sonst in der Luft bei positiven Büscheln der Fall ist. Bei Petroleum, das nach Holtz an beiden Polen gleich grosse Büschel geben sollte, erhielt ich solche nur an der Anode.[1]) Brachte man ein Kartenblatt vertical in die Flüssigkeit, stellte die Kupferelectroden in nicht conaxialer Lage an dieselbe, so fand bei directer Verbindung mit der Maschine, wenn sich nur ein oder wenige Funken bildeten, die Durchbohrung an der Kathode statt, bei vielen Funken, an beiden Polen, mochte nun die Flüssigkeit Olivenöl- oder Terpentinöl oder Petroleum[2]) sein. Drückt man die Karte unter Olivenöl an die Anode (wird sie nicht angedrückt, so treibt die heftige Bewegung der Flüssigkeit dieselbe hinweg), so geht ein zur Ebene der Karte fast senkrechter Funke von der Kathode aus, durchbricht die Karte und geht auf der Seite der Anode zu letzterer. Liegt die Kathode an, so geht der Funke direct zu einer der Kathode benachbarten Stelle und bricht hier durch. Berühren beiden Spitzen die Karte, und dreht man vorsichtig die Maschine, so erscheinen vor dem Auftreten von Funken Büschel, und zwar auf der Seite der Anode. Direct von dieser geht ein langer Büschel aus, ein zweiter kürzerer kommt ihm von einer der Kathode gegenüber liegenden glimmenden Stelle des Papiers entgegen. Vereinigen sich beide, so bildet sich alsdann der Funke. Bei starken Funken findet ein Aufreissen des Papiers auf

1) Dasselbe Resultat ergab sich, wenn dieselbe Glasröhre einmal als Kathode, einmal als Anode diente und umgekehrt, zufällige Verschiedenheiten der Electroden sind also nicht der Grund der polaren Verschiedenheit der Erscheinungen.

2) Beim Petroleum schienen mir die polaren Unterschiede am wenigsten ausgeprägt.

einer längeren Strecke statt. Die Funken der grossen Leydener Flasche, die mit Pistolenknall die Flüssigkeiten durchsetzten und dabei oft das Gefäss zertrümmerten, rissen meist das Papier auf der ganzen Strecke zwischen den Electroden auf, bei grösserem Abstande derselben erschien ein kleinerer Riss an der Kathode. Diese Versuche dürfen nicht etwa so angestellt werden, dass man eine Karte horizontal in die Flüssigkeit legt, die eine Spitze darunter, die andere oberhalb derselben anbringt, sodass nur eine verhältnissmässig dünne Flüssigkeitsschicht über dem Papier sich befindet; denn alsdann nimmt der Funken stets seinen Weg oberhalb derselben, da er auf diese Weise die Flüssigkeit mit Leichtigkeit auseinander schleudern und so sich eine freie Bahn brechen kann. — Im allgemeinen gestalten sich also in Flüssigkeiten die polaren Verschiedenheiten ganz ähnlich, wenn auch weniger stark ausgebildet, wie in Luft. Auch hier zeigt sich bei der convectiven Fortführung von Electricität durch Flüssigkeitstheilchen eine geringere Ausbreitung der Entladung an dem negativen als an dem positiven Pole. v. Waha bemerkte an zwei Spitzen, die durch den Boden eines Olivenöl enthaltenden Glasgefässes eingeführt worden waren, wie über der Kathode sich ein Strahl fast meterhoch erhob, während an der Anode die Flüssigkeitstheilchen lediglich zur Kathode hinübersprühten. Ganz Aehnliches hat Holtz beobachtet. Dem entsprechend ergeben sich auch nach letzterem in solchen Flüssigkeiten bei Anwendung einer Platte und einer Spitze als Electroden cet. par. längere Funken, wenn die Spitze positiv electrisirt wird, als im umgekehrten Falle, ganz wie in Luft, nur dass der Unterschied geringer. In Olivenöl besonders trat in demselben Sinne die Differenz recht erheblich auf, obwohl sich nach Doubrava bei dieser Flüssigkeit alles umkehren soll. Mit demselben Oliven-, resp. Terpentinöl und Petroleum, welches zu den oben genannten Versuchen gedient hatte, liess sich sehr schön die Waltenhofen'sche Umkehrung[1])

1) Auch Alkohol kehrt den Lullin'schen Versuch um, auch Wasser scheint das zu thun, Glycerin dagegen ergab stets Durchbohrung an der Kathode.

des Lullin'schen Versuches erreichen. Hierzu musste die Flüssigkeit in gleichmässiger Schicht auf beiden Seiten der Karte aufgetragen werden. Stets erfolgte alsdann die Durchbohrung mit Hülfe einer Leydener Flasche an der Anode, mochte dieselbe direct mit der positiv geladenen Flasche verbunden oder bei negativer Ladung derselben zur Erde abgeleitet worden sein. Communicirten die an der Karte anliegenden Spitzen mit der Maschine, und setzte man dieselbe in Rotation, so erfolgte die Durchbohrung stets an einer zwischen den Spitzen gelegenen Stelle. Aber in diesem Falle fand sich die Umgebung der Electroden stets von Oel befreit, man hatte also nun den Fall einer nur mit Oel getränkten, nicht bedeckten Karte vor sich, wobei ebenfalls Durchbohrung in Zwischenlage eintritt. Büschel an der Karte zu beobachten, gelang mir nicht, wohl aber konnte ich verfolgen, wie rings um die Electroden herum unter Zerstäubung das Oel von den Spitzen hinweggetrieben wurde, sodass in der Umgebung der Anode eine strahlige, und in der der Kathode eine mehr kreisrunde Figur sich bildete.

Nach dem, was wir über das Verhalten der Flüssigkeiten wissen, dürfte der Lullin'sche Versuch und dessen Umkehrung an geölten Karten aus einem besonderen Verhalten der aufgetragenen Flüssigkeiten zu den beiden Electricitäten kaum zu erklären sein. Eher darf man wohl annehmen, dass an der positiven Electrode, infolge der grösseren zerstreuenden Kraft derselben, dass Oel schneller entfernt wird, als an der negativen, bei der eigentlichen Entladung also das Papier an der Anode mit keiner oder wenigstens einer geringeren Oelschicht als an der Kathode bedeckt ist. Ist der Unterschied gross genug, um die Ueberlegenheit letzterer aufzuheben, so wird der Funke auch in der Nähe der Anode durch das Papier hindurchgehen oder doch jedenfalls bei dem grösseren Einfluss, den die letztere auf das Papier gewinnt, die Durchbohrungstelle sich gegen die positive Electrode hin verschieben. Die dickere Oelschicht an der Kathode wirkt in diesem Falle ganz ähnlich wie eine grössere Entfernung der letzteren von dem zu durchbohrenden Körper. Bei Flüssigkeiten, bei denen die positive Electricität ihre

grössere zerstreuende Kraft gegenüber der negativen nicht zur Geltung bringen kann, etwa wenn dieselben zu zähe sind, tritt alsdann die Umkehrung des Lullin'schen Versuches nicht ein. In festen Körpern, wie Harz und Wallrath u. dgl., mögen sich vor der eigentlichen Durchbohrung Risse bilden, wie sie Holtz bei gewissen Kittmassen beobachtete, bei denen ebenfalls die von der positiven Electricität hervorgerufene Figur eine grössere Ausdehnung zeigte. Dann würden die an der Anode hervorgerufenen Funken ihren Anfang in solchen durch Büschel hervorgerufenen Kanälen nehmen. Jedenfalls scheint mir die Möglichkeit solcher Erklärung von vornherein nicht bestritten werden zu können.

Weiterer Vermuthungen über die Ursachen der sogenannten polaren Verschiedenheiten, insbesondere über den Einfluss der von den Electroden adsorbirten Gasschichten, will ich mich für jetzt enthalten und nur noch bemerken, dass vielleicht Versuche mit Körpern, die eine grössere Hitze als Platiniridiumdraht vertragen, noch weitere Aufschlüsse zu geben vermögen.

## II. *Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen; von Svante Arrhenius.*

Ueber das Leitungsvermögen der Mischungen von Electrolyten liegt nur eine sehr beschränkte Zahl von Untersuchungen vor, nämlich die von Bouchotte[1]), Paalzow[2]), Bender[3]) und Klein.[4]) Das Beobachtungsmaterial ist überhaupt all zu geringfügig, um daraus einen allgemeinen Ueber-

1) Bouchotte, Compt. rend. **62.** p. 955. 1864; Wiedemann, Electricität. **1.** p. 620.

2) Paalzow, Pogg. Ann. **136.** p. 489. 1869; Wiedemann, Electricität. **1.** p. 619.

3) Bender, Wied. Ann. **22.** p. 197. 1884.

4) Klein, Ueber das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen. p. 28. Inauguraldiss. Würzburg 1885.

blick über die behandelte Erscheinung gewinnen zu können. Da nun diese Frage von nicht unbedeutendem theoretischen Interesse ist, so habe ich meinerseits durch Untersuchungen von verschiedenen Körpern in Bezug auf das Leitungsvermögen ihrer Mischungen eine genügende Anzahl von Beobachtungen zu schaffen gesucht. Die Säuren habe ich zuerst studirt, weil das Leitungsvermögen der verschiedenen Säuren sehr stark wechselt, und weil bei der Mischung derselben im allgemeinen keine chemischen Processe störend einwirken. Die Concentration der untersuchten Lösungen ist ziemlich gering gewählt, weil für verdünnte Lösungen die Erscheinungen viel regelmässiger verlaufen und dadurch leichter zu übersehen sind, als bei concentrirten Lösungen. Die Versuche sind bei 25° C. nach der Kohlrausch'schen Methode, unter Anwendung eines Telephons, im chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga ausgeführt. Hierbei halte ich es für meine Pflicht, dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Hrn. Prof. Ostwald, meinen besten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit sowohl durch Lieferung der nöthigen Materialien, als auch durch wesentliche Rathschläge hat zu Theil werden lassen.

Zum Beginne kann man sich die Frage stellen: Wenn zwei Körper gleichzeitig in demselben Lösungsmittel gelöst sind, wirkt dann das Lösungsmittel als Ganzes auf jeden der aufgelösten Körper, oder vertheilen diese das Lösungsmittel so untereinander, dass nur ein Theil desselben auf den einen Körper wirkt, und der Ueberschuss nur auf den anderen? Wenn die beiden Körper identisch sind, so muss die erste Annahme verworfen werden. Denn wenn man dieselbe beibehalten würde, so würde eine Lösung von doppeltem Gehalt doppelt so grosses Leitungsvermögen besitzen, wie eine Lösung von einfachem Gehalt. Dass die Verhältnisse nicht derart sind, mit Ausnahme grosser Verdünnungen, ist wohl bekannt. Wenn die Körper nicht identisch, sondern sehr ähnlich sind, so ist es auch a priori wahrscheinlich, dass die erste Annahme nicht stichhaltig ist. Prof. Ostwald hat auch gezeigt, dass in diesem Falle die zweite Annahme sich mit der Erfahrung vereinigen lässt. Um dies zu

zeigen, theile ich folgenden Auszug aus einem Manuscript von ihm mit.[1])

„Ein Versuch wurde mit Essigsäure und Buttersäure angestellt, es ergaben sich folgende moleculare Leitfähigkeiten in Quecksilbereinheiten.[2]) Die Bezeichnungen sind die alten.

Tab. I.

Essigsäure.

| $v$ | $M$ |
|---|---|
| 1 | 1,478 |
| 2 | 2,237 |
| 4 | 3,261 |
| 8 | 4,639 |
| 16 | 6,527 |
| 32 | 9,131 |
| 64 | 12,68 |
| 128 | 17,55 |
| 256 | 24,21 |
| 512 | 33,37 |
| 1024 | 45,86 |

Tab. II.

Buttersäure.

| $v$ | $M$ |
|---|---|
| 1 | 1,020 |
| 2 | 1,707 |
| 4 | 2,611 |
| 8 | 3,826 |
| 16 | 5,474 |
| 32 | 7,742 |
| 64 | 10,89 |
| 128 | 15,18 |
| 256 | 21,17 |
| 512 | 29,22 |
| 1024 | 40,18 |

Tab. III.

| $v$ | Buttersäure (1) $M$ (beob.) | Essigsäure (1) u. Buttersäure (1) ($M$ ber.) |
|---|---|---|
| 2 | 2,500 | 2,498 |
| 4 | 3,948 | 3,944 |
| 8 | 5,880 | 5,872 |
| 16 | 8,464 | 8,465 |
| 32 | 11,94 | 12,00 |
| 64 | 16,83 | 16,87 |
| 128 | 23,48 | 23,57 |
| 256 | 32,70 | 32,73 |
| 512 | 45,13 | 45,38 |
| 1024 | 62,42 | 62,59 |
| 2048 | 86,72 | 86,04 |

Unter $v$ (in Tab. III) steht das Gesammtvolumen des Gemenges; die erste Flüssigkeit z. B. ist aus gleichen Antheilen der beiden Säuren, von denen jede auf 1 l verdünnt war, hergestellt. Die Summe der entsprechenden molecularen Leitungsfähigkeiten (aus Tab. I und Tab. II) steht unter „$M$ (ber.)". Wie man sieht, stimmen diese Zahlen aufs Genaueste mit den beobachteten Werthen. Es bindet daher jede der Säuren ihr Lösungswasser so, dass es auf die andere Säure nicht einwirken kann. Denkt man sich zwischen zwei Electroden $E_1$ und $E_2$ die beiden Säuren $A_1$ und $A_2$ zuerst getrennt und sodann vermischt, so wird durch die Vermischung die Leitungsfähigkeit nicht geändert.

Dasselbe zeigt sich, wenn man verschiedene Volume beider Säuren verwendet."

---

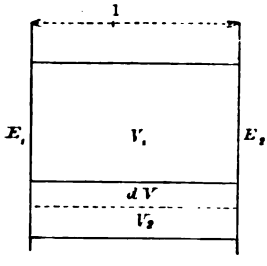
1) Prof. Ostwald hatte, wie auch ich selbst, vor meiner Ankunft in Riga sich mit diesem Probleme beschäftigt. Inzwischen überliess er mir allein das Ausarbeiten desselben und theilte mir seine gewonnenen Erfahrungen mit.

2) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 33. p. 352.

Aus dem Vorhergehenden dürfte als bewiesen angenommen werden, dass wenigstens für den Fall, dass die beiden in derselben Lösung vorkommenden Körper nahe verwandt sind (wie im obenstehenden Falle Buttersäure und Essigsäure), das Lösungswasser nicht in seiner Totalität auf jeden der gelösten Körper einwirkt. Im Gegentheil wird man, gestützt auf die Annahme, dass das Wasser sich zwischen den beiden Körpern im Verhältniss der Anzahl gelöster Molecüle vertheilt, Ziffern berechnen können, die mit den experimentell gefundenen nahe übereinstimmen.

Ziehen wir dagegen Säuren in Betracht, deren Eigenschaften, speciell deren Leitungsvermögen, nicht einander so ähnlich sind, wie die der Essig- und Buttersäure, so wird sich ergeben, dass, wenn man eine Vertheilung des Wassers an die beiden gelösten Körper annimmt, diese Vertheilung nicht in der Weise vor sich geht, dass auf jedes Molecül der gelösten Körper eine gleich grosse Quantität Wasser kommt. Wenn man nach dieser Annahme das Leitungsvermögen einer gegebenen Lösung berechnen würde, so würde man im allgemeinen grössere Ziffern finden, als die der Wirklichkeit entsprechenden.

Weiter unten werde ich zeigen, wie man in allen Fällen zur Lösung des Problems gelangt unter der Annahme, dass das Wasser sich auf die beiden gelösten Körper vertheilt. Um Umschreibungen zu vermeiden, werde ich in der Folge solche Lösungen zweier verschiedener Körper isohydrisch nennen, bei deren Mischung das jedem Körper zugehörige Lösungswasser auch bei demselben verbleibt.




Wir werden im Folgenden zwei electrolytische Lösungen betrachten, deren Volumina $V_1$ und $V_2$ sind. Der Einfachheit wegen denken wir uns diese beiden in zwei rechtwinkelige Parallelepipeden zwischen zwei Electroden $E_1$ $E_2$, die in der Entfernung 1 voneinander stehen, zerlegt. Wir nehmen weiter an, dass die Verdünnung dieser Lösungen so gross ist, dass eine merkbare Abänderung des

Totalvolumens $(V_1 + V_2)$ nicht entsteht, wenn ein Theil des Wassers von der Lösung des einen Körpers zu der Lösung des anderen Körpers übergeht.

Das specifische Leitungsvermögen einer Lösung ist proportional der Menge von electrolytischen Molecülen, die in der Volumeneinheit aufgelöst sind, und umgekehrt proportional dem Reibungswiderstande, den die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren. Die Menge der electrolytischen Molecüle ist aber bei constantem Gehalt nur eine Function von Temperatur und Wassergehalt. Für verdünnte Lösungen ist der Reibungswiderstand als invariabel (in Bezug auf den Wassergehalt) anzusehen. Wenn man also zwei (verdünnte) Lösungen verschiedener Electrolyte hat, dieselben vermischt, und kein Wasser von der einen Lösung zu der anderen übergeht, so wird (da die Temperatur und der Reibungswiderstand unverändert sind, und keine chemischen Veränderungen eintreten) das specifische Leitungsvermögen der Mischung dem arithmetischen Mittel derjenigen der beiden Lösungen gleich sein. Dieses wird auch vollkommen von der Erfahrung gestützt. Ein electrischer Strom, der durch eine Mischung geleitet wird, vertheilt sich nämlich nach Hittorf[1]) auf die beiden Electrolyten nach dem Verhältniss ihrer Leitungsvermögen. Wenn also $l_1$ und $l_2$, $V_1$ und $V_2$ die specifischen Leitungsvermögen und Volumina der ursprünglichen Lösungen, $L$ und $(V_1 + V_2)$ die entsprechenden Constanten der Mischung sind, so ist:

$$L(V_1 + V_2) = l_1 V_1 + l_2 V_2 = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2,$$

wo $N_1$ und $N_2$ die Anzahl gelöster Grammmolecüle der beiden Körper ist, und $\mu_1$ und $\mu_2$ die entsprechenden molecularen Leitungsvermögen, wenn die Electrolyte in der vorher gedachten Weise verlegt sind. Das Leitungsvermögen $L(V_1 + V_2)$ nach der Mischung ist also gleich der Summe der Leitungsvermögen $l_1 V_1 (= N_1 \mu_1)$ und $l_2 V_2 (= N_2 \mu_2)$ vor der Mischung.

Nehmen wir jetzt an, dass $V_1$ um $dV$ zunimmt, so wird

---

1) Hittorf, Pogg. **103.** p. 46. 1858; Wiedemann, Electricität **2.** p. 595.

$V_2$ um $(-dV)$ zunehmen, und $L$, $\mu_1$ und $\mu_2$ werden die Incremente $dL$, $d\mu_1$ und $d\mu_2$ bekommen. Zwischen diesen Grössen haben wir die Relation:

$$(V_1 + V_2)\,dL = \left(N_1 \frac{d\mu_1}{dV} - N_2 \frac{d\mu_2}{dV}\right) dV$$

$$= \left(N_1 \mu_1 \frac{d\mu_1}{\mu_1 dV} - N_2 \mu_2 \frac{d\mu_2}{\mu_2 dV}\right) dV.$$

Die Quantitäten $d\mu/\mu dV$ kann man aus Ostwald's[1]) Daten über das Leitungsvermögen der Säuren berechnen. Wenn z. B. nach diesen Daten das moleculare Leitungsvermögen einer Säure bei den Volumina $V$ und $2V$ gleich $\mu$ und $\mu(1+a)$ ist, so ist das moleculare Leitungsvermögen derselben Säure bei dem Volumen 1,01 $V$ gleich $\mu(1+a)^{\frac{1}{69,68}}$, da $(1{,}01)^{69,68} = 2$ ist.[2]) Daraus kann man $\Delta\mu/\mu\Delta V$ berechnen, welcher Ausdruck wieder gleich $d\mu/\mu dV$ für so kleine $\Delta\mu$ und $\Delta V$ gesetzt werden kann. $\Delta\mu$ ist hier gleich $\mu(1+a)^{\frac{1}{69,68}} - \mu$ und $\Delta V = 0{,}01\ V$, also ist:

$$\frac{d\mu}{\mu dV} = \frac{100\{(1+a)^{\frac{1}{69,68}} - 1\}}{V} = \frac{\sigma}{V},$$

wenn wir der Einfachheit wegen den Zähler im zweiten Bruch $\sigma$ nennen. Dieses $\sigma$ ist sehr verschieden für verschiedene Säuren und nimmt auch für dieselbe Säure mit wachsender Verdünnung allmählich zu 0 ab. Um eine Vorstellung von seiner Grösse zu geben, habe ich seinen Werth berechnet für folgende sechs Säuren bei dem nebengeschriebenen specifischen Leitungsvermögen (in Quecksilbereinheiten):

| | Chlorwasserstoff | Oxalsäure | Phosphorsäure | Weinsäure | Ameisensäure | Essigsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^8 l = 225$ | 0,027 | 0,262 | 0,262 | — | — | — |
| $= 15$ | 0,0064 | 0,067 | 0,190 | 0,453 | 0,484 | 0,603 |
| $= 1$ | $-0{,}014$[3]) | 0,075 | 0,085 | 0,332 | 0,377 | 0,473 |

1) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **32**. p. 300. 1885.

2) Die Gründe für diese Berechnungsmethode findet man bei Arrhenius, Mém. de l'Ac. de Sc. de Suède, **1**. p. 25. 6. Juni 1883.

3) Der negative Werth ist wahrscheinlich nur scheinbar. Vgl. Arrhenius, l. c. p. 51; Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**. p. 441. 1885.

Da nun $N_1 \mu_1 = l_1 V_1$ und $N_2 \mu_2 = l_2 V_2$, so erhalten wir durch Einführen des Werthes $d\mu / \mu d V$ in die Formel, wo $dL$ eingeht, folgenden Ausdruck:

$$(V_1 + V_2) dL = (l_1 \sigma_1 - l_2 \sigma_2) d V.^1)$$

Aus der vorigen Tabelle, in welcher die Säuren nach ihrer Stärke (= molecularem Leitungsvermögen) geordnet sind, geht deutlich hervor, dass $\sigma$ um so grösser, je schwächer die entsprechende Säure ist. Wenn also der Index 1 sich auf die schwächere, und der Index 2 sich auf die stärkere Säure bezieht, so wird $dL$ positiv sein, wenn $l_1$ und $l_2$ nicht all zu viel verschieden sind. Also (da $V_1$ um $dV$ gewachsen ist): Wenn man zwei Lösungen von verschiedenen Säuren mischt, und das specifische Leitungsvermögen der Mischung grösser als das arithmetische Mittel der specifischen Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen ist, so hat die schwächere Säure einen Theil des Lösungswassers der stärkeren Säure genommen und umgekehrt. (Vorausgesetzt ist dabei, dass die beiden ursprünglichen Lösungen nicht all zu viel verschieden sind in Bezug auf specifisches Leitungsvermögen.)

Ist das specifische Leitungsvermögen der Mischung gerade gleich dem arithmetischen Mittel aus dem specifischen Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen, dann sind diese Lösungen untereinander isohydrisch.

Nach den vorigen Erläuterungen ist leicht zu sehen, in welchen Fällen Untersuchungen über Isohydrie zwischen Säurelösungen mit Schärfe auszuführen sind. In der vorigen Formel muss nämlich $dL$ einen deutlich zu beobachtenden Werth bekommen. (Wie es sich später zeigen wird, haben isohydrische Lösungen specifische Leitungsvermögen von derselben Grössenordnung.) Man nimmt also zwei Säuren, die ziemlich verschieden sind in Bezug auf Stärke (= moleculares Leitungsvermögen), damit $\sigma_1$ und $\sigma_2$ deutlich ungleiche Werthe

1) Die Homogenität dieser Gleichung ersieht man sofort, wenn man erinnert, dass $\sigma_1$ und $\sigma_2$ absolute Zahlen sind (nach der Definition).

haben. So z. B. vergleicht man nicht Weinsäure, Ameisensäure und Essigsäure untereinander, sondern mit Chlorwasserstoff[1]), und aus denselben Gründen vergleicht man die stärkeren Säuren womöglich[2]) mit Essigsäure. Weiter nimmt man, wenn nicht die speciellen Verhältnisse anders fordern, zum Mischen gleiche Volumina der beiden Säurelösungen, denn in diesem Fall ist im allgemeinen $dV$ in der Nähe eines Maximums.

Wenn es also z. B. gilt, eine Chlorwasserstofflösung zu finden, die einer gegebenen Essigsäurelösung (L. V. $a$)[3]) isohydrisch ist, so nimmt man zuerst eine Chlorwasserstofflösung (L. V. $a_1$), wo $a_1$ nicht allzuviel von $a$ verschieden ist. Beim Mischen gleicher Volumina dieser Lösungen bekommt man ein Gemenge (L. V. $A$.). Ist $A$ grösser als $(a + a_1)/2$, so ist offenbar nach dem Vorigen die Chlorwasserstoflösung zu schwach. Man prüft dann eine stärkere und fährt so in derselben Weise fort. Zuletzt kann man durch lineare Interpolation das Leitungsvermögen der gesuchten Chlorwasserstofflösung bestimmen, wie sofort aus praktischen Beispielen ersichtlich sein wird.

Die bei den Versuchen angewendete Concentration der Lösungen betrug nie mehr als ungefähr ein Grammäquivalent pro Liter (also z. B. für Oxalsäure 45 Gramm), und zwar hauptsächlich aus folgendem Grunde. Wenn man zu einer wässrigen Lösung eines Electrolyten einen Nichtelectrolyten (oder Electrolyten von sehr geringem Leitungsvermögen), wie z. B. Zucker, Alkohol setzt, so wird das Leitungsvermögen anfangs der zugesetzten Menge proportional abnehmen. Die wahrscheinliche Ursache davon ist die, dass die Reibung der Ionen durch Zusatz von fremden Körpern (anderen als Wasser) vergrössert wird.[4]) Es ist äusserst wahr-

1) Die schwachen Säuren brauchen nicht untereinander verglichen zu werden. Wenn man z. B. Essigsäure mit Ameisensäure vergleichen will, so vergleicht man beide mit Chlorwasserstoff (vgl. unten p. 69).

2) d. h. die geprüfte Essigsäurelösung muss nicht concentrirter als Normallösung sein (Vgl. unten p. 59).

3) Soll bedeuten Essigsäurelösung vom specifischen Leitungsvermögen $a$ (Quecksilbereinheiten).

4) Dieses geht aus einer etwas späteren, von mir noch nicht publi-

scheinlich, dass ein gleichartiges Verhältniss stattfindet, wenn man einen (nicht allzu verdünnten) Electrolyten zusetzt, wenn man nämlich von der Vergrösserung des Leitungsvermögens, die durch die Vermehrung der electrolytischen Molecüle verursacht wird, absieht. Es wird daher nöthig sein, eine gewisse nicht all zu grosse Concentration festzustellen, die man nicht überschreiten darf, wenn die Lösungen als eigentlich wässerige angesehen werden sollen. Als Beispiel kann ich eine Beobachtung anführen, ausgeführt mit $^1/_{42}$-Normal-Chlorwasserstoff und Essigsäure.

Wir gehen von der Annahme aus, dass ich so verfahre, als ob ich die der genannten Chlorwasserstofflösung isohydrische Essigsäurelösung aufsuchen wollte. Ich habe früher gefunden, dass normale Essigsäurelösung $^1/_{220}$-Normal-Chlorwasserstofflösung isohydrisch ist. Es muss daher die gesuchte Essigsäurelösung concentrirter als Normallösung sein. Bei dem Versuche wurden folgende Differenzen zwischen dem beobachteten Leitungsvermögen und dem Mittel der Leitungsvermögen der gemischten Lösungen gefunden (in Procenten vom Leitungsvermögen der Chlorwasserstofflösung):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1-normale | Essigsäurelösung | gab | Differenz | −19,0 Proc. |
| 2,5-normale | „ | „ | „ | −24,4 „ |
| 5-normale | „ | „ | „ | −33,3 „ |
| 10-normale | „ | „ | „ | −50,0 „ |

Alle untersuchten Mischungen, mit Ausnahme der ersten, leiten schlechter als $^1/_{42}$-Normal-Chlorwasserstoffsäure, zum doppelten Volumen mit Wasser verdünnt. Hieraus geht hervor, dass man, durch Verwendung von immer mehr vergrösserten Concentrationen der Essigsäure, nicht nur sich dem Punkte, wo die Differenzen verschwinden, nicht nähert, sondern dass man sogar sich von diesem Punkte immer mehr entfernt. Daraus den Schluss zu ziehen, dass es keine Essigsäurelösung gibt, die der geprüften Chlorwasserstofflösung isohydrisch ist, würde übereilt sein. Durch den starken Zusatz von Essigsäure verändert die Lösung

---

cirten Arbeit über die Verringerung des electrischen Leitungsvermögen durch Zusatz von kleinen Mengen Nichtelectrolyten, hervor.

ihre Natur und wird schlechter leitend, ganz so wie durch Zusatz von z. B. Zucker. Die Voraussetzungen für die obenstehende (p. 55) Deduction der Verhältnisse von Mischungen sind also nicht länger erfüllt, und deswegen kann man auch nicht die obigen Schlüsse ohne weiteres auf diese Versuche anwenden.

Nach diesen vorläufigen Beobachtungen theile ich das Beobachtungsmaterial mit.

Tab. 1. Mit Oxalsäurelösung (L. V. 607,3.$10^{-8}$) isohydrischer Chlorwasserstoff.

5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 607,3) + 5 ccm HCl (L. V. 873,0) Mischung (L. V. 721,3)
Mittel 740,2 Diff. −18,9

5 „ $(COOH)_2$ (L. V. 607,3) + 5 ccm HCl (L. V. 597,1) Mischung (L. V. 603,2)
Mittel 602,2 Diff. +1,0

Diese Tabelle soll uns zeigen, dass mit der gegebenen Oxalsäurelösung zuerst eine Chlorwasserstofflösung (L. V. 873,0.$10^{-8}$) verglichen wurde. Diese schien zu concentrirt zu sein, indem die Differenz negativ ausfiel. Darauf wurde eine schwächere Chlorwasserstofflösung (L. V. 597,1 . $10^{-8}$) geprüft. Die Differenz wurde dann positiv. Zwischen diesen beiden Chlorwasserstofflösungen muss also diejenige liegen, welche der gegebenen Oxalsäurelösung isohydrisch ist (die eine Differenz gleich Null ergibt). Durch Interpolation findet man das Leitungsvermögen dieser Chlorwasserstofflösung gleich $10^{-8}(597{,}1 + 1/[18{,}9 + 1])\{873{,}0 - 597{,}1\}) = 608{,}9 . 10^{-8}$. Da ferner die Beobachtungsfehler zu 0,5 Proc. angenommen sind (also in diesem Falle 3 Einheiten), und da ein Fehler von einer Einheit in der Ziffer der letzten Verticalcolumne einen Fehler von $1/(18{,}9 + 1)(873{,}0 - 597{,}1) = 11{,}8$ Einheiten der Ziffer des Leitungsvermögens der gesuchten Chlorwasserstofflösung entspricht, so ergeben $3 \times 11{,}8 = 35{,}4$ Einheiten das Maass der Genauigkeit, mit welcher die Bestimmung ausgeführt worden ist.[1]) Es ergiebt daher dieser Versuch, dass HCl-Lösung (L. V. $\{608{,}9 \pm 35{,}4\} . 10^{-8}$) und $(COOH)_2$-Lösung (L. V. 607,3 . $10^{-8}$) isohydrisch sind.

1) Weiter unten werde ich experimentelle Belege für die Berechtigung dieser Interpolationsmethode mehrmals geben (vgl. unten die Tabellen 2, 4 und 9).

**Tab. 2.** Mit Phosphorsäurelösung (L. V. $225{,}6 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 243,3) Misch. (L. V. 225,9)
Mittel 234,5 Diff. −8,6
5 „ $H_3PO_4$ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 185,1) Misch. (L. V. 203,7)
Mittel 205,4 Diff. −1,7
5 „ $H_3PO_4$ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 168,8) Misch. (L. V. 197,2)
Mittel 197,2 Diff. ±0,0.

Also ist HCl (L. V. $\{168{,}8 \pm 10\} 10^{-8}$) isohydrisch mit $H_3PO_4$ (L. V. $225{,}6 \cdot 10^{-8}$).

**Tab. 3.** Mit $H_3PO_4$ (L. V. $225{,}6 \cdot 10^{-8}$) isohydrische $(COOH)_2$-Lösung.

5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 225,6) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 148,9) Misch. (L. V. 185,0)
Mittel 186,1 Diff. −1,1
5 „ $H_3PO_4$ (L. V. 225,6) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 125,6) Misch. (L. V. 178,4)
Mittel 176,7 Diff. +1,7.

Also ist $(COOH)_2$ (L. V. $\{139{,}7 \pm 7{,}5\} \cdot 10^{-8}$) isohydrisch mit $H_3PO_4$ (L. V. $225{,}6 \cdot 10^{-8}$).

**Tab. 4.** Mit Weinsäure (L. V. $75{,}51 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 185,8) Misch. (L. V. 121,3)
Mittel 130,7 Diff. −9,4
5 „ $C_4H_6O_6$ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 124,5) Misch. (L. V. 95,3)
Mittel 100,0 Diff. −4,7
5 „ $C_4H_6O_6$ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 94,62) Misch. (L. V. 84,49)
Mittel 85,07 Diff. −0,58
5 „ $C_4H_6O_6$ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 85,68) Misch. (L. V. 81,34)
Mittel 80,60 Diff. +0,74.

Also ist HCl (L. V. $\{89{,}18 \pm 2{,}9\} \cdot 10^{-8}$) isohydrisch mit $C_4H_6O_6$ (L. V. $75{,}51 \cdot 10^{-8}$).

Die Tabellen 2 und 4 geben eine Möglichkeit, das verwendete Interpolationsverfahren zu beurtheilen. Dieses Verfahren stützt sich auf das Verhältniss, dass, zwischen nicht allzuweiten Grenzen, die Differenzen zwischen den Leitungsvermögen der geprüften (hier HCl-) Säurelösungen den Differenzen der in der letzten Columne aufgeführten Ziffern (Abweichungen vom Mittel) proportional sind. Nach Tabelle 2 sind:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | L. V. der HCl-Lösung | (1) | 243,3 | Abw. bei der Lösung | (1) | −8,6 |
| | „ „ „ | (2) | 185,1 | „ „ „ „ | (2) | −1,7 |
| | „ „ „ | (3) | 168,8 | „ „ „ „ | (3) | ±0,0 |

Man erhält hieraus folgende Differenzen, die einander proportional sein sollen:

| | | | | | | Proportion |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B. | L. V. der Lösung | (1) | − L. V. der Lösung | (3) | = 74,5 | $\left(\frac{4{,}57}{1}\right)$ |
| | „ „ „ | (2) | − „ „ „ | (3) | = 16,3 | |
| | Abw. bei Lösung | (1) | − Abw. bei Lösung | (3) | = −8,6 | $\left(\frac{5{,}06}{1}\right)$ |
| | „ „ „ | (2) | − „ „ „ | (3) | = −1,7 | |

Nach Tab. 4 sind:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. | L. V. der HCl-Lösung | (1) | 185,8 | Abw. bei der Lösung | (1) | −9,4 |
| | „ „ „ | (2) | 124,5 | „ „ „ „ | (2) | −4,7 |
| | „ „ „ | (3) | 94,6 | „ „ „ „ | (3) | −0,58 |
| | „ „ „ | (4) | 85,7 | „ „ „ „ | (4) | +0,74 |

und also:

| | | | | | | Proportion |
|---|---|---|---|---|---|---|
| D. | L. V. der Lösung | (1) | − L. V. der Lösung | (4) | = 100,1 | $\left(\frac{11{,}1}{\frac{4{,}82}{1}}\right)$ |
| | „ „ „ | (2) | − „ „ „ | (4) | = 38,9 | |
| | „ „ „ | (3) | − „ „ „ | (4) | = 9,0 | |
| | Abw. bei Lösung | (1) | − Abw. bei Lösung | (4) | = −10,1 | $\left(\frac{7{,}77}{\frac{4{,}15}{1}}\right)$ |
| | „ „ „ | (2) | − „ „ „ | (4) | = −5,4 | |
| | „ „ „ | (3) | − „ „ „ | (4) | = −1,3 | |

Wenn man die möglichen Fehler, die den mit „Abweichung" bezeichneten Ziffern anhaften, in Betracht zieht, wird man die beinahe absolute Proportionalität zwischen den Ziffern der Tabellen B und D (abgesehen von der ersten Zeile der Tab. D) überraschend gut finden. In diesen beiden Fällen variirt das Leitungsvermögen der verglichenen Säure zwischen 243,3 und 168,8, resp. zwischen 124,5 und 85,7, das ist ungefähr in dem Verhältnisse 1,45 : 1. Man wird daher, wie die Tabellen zeigen, zwischen solchen Grenzen ohne Gefahr das angegebene Interpolationsverfahren anwenden können. Dass man die Interpolationsmethode nicht zwischen beliebigen Grenzen benutzen kann, ist einleuchtend und geht auch aus der ersten Zeile der Tab. D hervor. Die Leitungsvermögen variiren auch in diesem Falle im Verhältnisse 2,17 : 1; doch kann man mit Recht die Bemerkung machen, dass die Abweichung von der Proportionalität nicht besonders gross ist.

Tab. 5. HCl (L. V. $88{,}59 \cdot 10^{-8}$) und damit isohydrische Oxalsäure.

5 ccm HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 99,01) Mischung 95,5
Mittel 93,8 Diff. +1,7
5 „ HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 80,97) Mischung 84,29
Mittel 84,78 Diff. −0,49.

Also ist $(COOH)_2$ (L. V. $\{85{,}07 \pm 3{,}5\} 10^{-8}$) isohydrisch mit HCl (L. V. $88{,}59 \cdot 10^{-8}$).

Tab. 6. HCl (L. V. $88{,}59 \cdot 10^{-8}$) und damit isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 99,95) Mischung 95,21
Mittel 94,27 Diff. +0,94
5 „ HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 82,55) Mischung 85,59
Mittel 85,57 Diff. +0,02.

Also ist $H_3PO_4$ (L. V. $\{82{,}2 \pm 8{,}17\} 10^{-8}$) isohydrisch mit HCl (L. V. $88{,}59 \cdot 10^{-8}$).

Tab. 7. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm HCl (L. V. 19,30) Mischung 16,38
Mittel 16,56 Diff. −0,23
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm HCl (L. V. 17,63) Mischung 15,78
Mittel 15,72 Diff. +0,06.

HCl (L. V. $\{17{,}98 \pm 0{,}46\} 10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 8. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) isohydrische $(COOH)_2$-Lösung.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 16,76) Mischung 15,21
Mittel 15,29 Diff. −0,08
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 15,16) Mischung 14,67
Mittel 14,49 Diff. +0,18.

$(COOH)_2$ (L. V. $\{16{,}27 \pm 0{,}46\} 10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 9. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) isohydrische $H_3PO_4$-Lösung.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 20,93) Mischung 16,92
Mittel 17,37 Diff. −0,45
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 17,67) Mischung 15,60
Mittel 15,74 Diff. −0,14
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 13,81) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 14,67) Mischung 14,37
Mittel 14,24 Diff. +0,13.

$H_3PO_4$ (L. V. $\{16{,}11 \pm 0{,}72\}\,10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. $13{,}81 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch. Aus der vorigen Tafel kann man wiederum eine Berechtigung des Interpolationsverfahren ersehen (vgl. unter Tab. 4). Hier sind:

| | | Verhältniss |
|---|---|---|
| L. V. der Lösung (1) | − L. V. der Lösung (3) = | $6{,}26\ \left(\frac{2{,}09}{1}\right)$ |
| „ „ „ (2) | − „ „ „ (3) = | $3{,}00$ |
| Abw. bei Lösung (1) | − Abw. bei Lösung (3) = | $-0{,}58\ \left(\frac{2{,}15}{1}\right)$. |
| „ „ „ (2) | − „ „ „ (3) = | $-0{,}27$ |

Die Proportionalität ist hier beinahe absolut; das Leitungsvermögen variirt zwischen Grenzen, die sich wie 1,42 : 1 verhalten, also ungefähr so, wie die unter Tab. 4 behandelten.

Tab. 10. Mit HCl (L. V. $17{,}63 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 17,63) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 16,20) Mischung 16,94
Mittel 16,92 Diff. +0,02
5 „ HCl (L. V. 17,63) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 15,38) Mischung 16,37
Mittel 16,50 Diff. −0,13.

Also ist $C_4H_6O_6$ (L. V. $\{16{,}09 \pm 0{,}44\}\,10^{-8}$) mit HCl (L. V. $17{,}63 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 11. Mit HCl (L. V. $17{,}02 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Ameisensäure.

5 ccm HCl (L. V. 17,02) + 5 ccm HCOOH (L. V. 16,67) Mischung 16,89
Mittel 16,85 Diff. +0,04
5 „ HCl (L. V. 17,02) + 5 ccm HCOOH (L. V. 15,68) Mischung 16,26
Mittel 16,35 Diff. −0,09.

HCOOH (L. V. $\{16{,}37 \pm 0{,}62\}\,10^{-8}$) und HCl (L. V. $17{,}02 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 12. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}925 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 4,925) + 5 ccm HCl (L. V. 4,831) Mischung 4,984
Mittel 4,878 Diff. +0,106
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 4,925) + 5 ccm HCl (L. V. 5,446) Mischung 5,173
Mittel 5,186 Diff. −0,013.

Also ist HCl (L. V. $\{5{,}379 \pm 0{,}135\}\,10^{-8}$) mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}925 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 13. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}885 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Oxalsäure.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 4,885) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 5,132) Mischung 4,978
Mittel 5,009 Diff. −0,031
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 4,885) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 4,635) Mischung 4,800
Mittel 4,760 Diff. +0,040.

Also ist $(COOH)_2$ (L. V. $\{4{,}915 \pm 0{,}175\}\,10^{-8}$) mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}885 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 14. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}854 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 4,854) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 5,232) Mischung 4,994
Mittel 5,043 Diff. −0,049
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 4,854) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 4,440) Mischung 4,713
Mittel 4,647 Diff. +0,066.

Also ist $H_3PO_4$ (L. V. $\{4{,}894 \pm 0{,}17\}\,10^{-8}$) mit $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}854 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 15. Mit HCl (L. V. $5{,}256 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 5,256) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 5,393) Mischung 5,423
Mittel 5,325 Diff. +0,098
5 „ HCl (L. V. 5,256) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 4,831) Mischung 5,043
Mittel 5,043 Diff. ±0,000.

$C_4H_6O_6$ (L. V. $\{4{,}831 \pm 0{,}144\}\,10^{-8}$) und HCl (L. V. $5{,}256 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 16. Mit HCl (L. V. $5{,}309 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Ameisensäure.

5 ccm HCl (L. V. 5,309) + 5 ccm HCOOH (L. V. 5,576) Mischung 5,440
Mittel 5,443 Diff. −0,003.

Die „Abweichung" ist so unbedeutend (0,055 Proc.), dass die Lösungen ohne weiteres als isohydrisch angesehen werden können. Der mögliche Fehler dürfte von ungefähr derselben Grösse wie im vorigen Falle sein.

Tab. 17. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $16{,}13 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 1,613) + 5 ccm HCl (L. V. 1,627) Mischung 1,632
Mittel 1,623 Diff. +0,009
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 1,613) + 5 ccm HCl (L. V. 1,766) Mischung 1,685
Mittel 1,690 Diff. −0,005

HCl (L. V. $\{1{,}666 \pm 0{,}035\}\, 10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. $1{,}613 . 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 18. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $1{,}476 . 10^{-8}$) isohydrische Oxalsäure.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 1,476) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 1,582) Mischung 1,528
Mittel 1,529 Diff. −0,001

Hier kann man dieselbe Bemerkung wie bei Tab. 16 machen.

Tab. 19. Mit $CH_3COOH$ (L. V. $1{,}476 . 10^{-8}$) isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm $CH_3COOH$ (L. V. 1,476) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 1,643) Mischung 1,540
Mittel 1,560 Diff. −0,020
5 „ $CH_3COOH$ (L. V. 1,476) + 5 ccm $H_3PO_4$ (L. V. 1,381) Mischung 1,441
Mittel 1,429 Diff. +0,012

$H_3PO_4$ (L. V. $\{1{,}479 \pm 0{,}057\}\, 10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. $1{,}476 . 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 20. Mit HCl (L. V. $1{,}757 . 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 1,757) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 2,005) Mischung 1,894
Mittel 1,881 Diff. +0,013
5 „ HCl (L. V. 1,757) + 5 ccm $C_4H_6O_6$ (L. V. 1,566) Mischung 1,660
Mittel 1,662 Diff. −0,002

$C_4H_6O_6$ (L. V. $\{1{,}625 \pm 0{,}234\}\, 10^{-8}$) und HCl (L. V. $1{,}757 . 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

---

Wenn die im vorigen angenommenen Ansichten über die Vertheilung des Wassers zwischen den verschiedenen in demselben Lösungsmittel gelösten Säuren richtig sind, so müssen diejenigen Lösungen, welche durch Mischung gleicher Volumina untereinander isohydrisch befunden worden sind, sich auch isohydrisch zeigen, wenn man ungleiche Antheile derselben vermischt. Dass es sich wirklich so verhält, kann man aus den folgenden Beispielen ersehen.

Tab. 21. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $H_3PO_4$ (L. V. 223,7 . $10^{-8}$) und HCl (L. V. 167,4 . $10^{-8}$).

| | | | | | $L_{beob.}$ | $L_{ber.}$ | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,5 ccm | $H_3PO_4$ | + | 2,5 ccm | HCl | 209,5 . $10^{-8}$ | 209,9 . $10^{-8}$ | −0,4 . $10^{-8}$ |
| 5 „ | „ | + | 5 „ | „ | 195,1 „ | 195,6 „ | −0,5 „ |
| 2,5 „ | „ | + | 7,5 „ | „ | 181,7 „ | 181,2 „ | +0,5 „ |

Tab. 22. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $(COOH)_2$ (L. V. 4,947 . $10^{-8}$) und $CH_3COOH$ (L. V. 4,837 . $10^{-8}$).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 ccm | $CH_3COOH$ | + | 3 ccm | $(COOH)_2$ | 4,863 . $10^{-8}$ | 4,863 . $10^{-8}$ | 0,000 . $10^{-8}$ |
| 6,5 „ | „ | + | 6,5 „ | „ | 4,896 „ | 4,892 „ | +0,004 „ |
| 3 „ | „ | + | 10 „ | „ | 4,922 „ | 4,921 „ | +0,001 „ |

Tab. 23. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $C_4H_6O_6$ (L. V. 1,566 . $10^{-8}$) und HCl (L. V. 1,757 . $10^{-8}$).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 ccm | $C_4H_6O_6$ | + | 3 ccm | HCl | 1,611 . $10^{-8}$ | 1,610 . $10^{-8}$ | +0,001 . $10^{-8}$ |
| 6,5 „ | „ | + | 6,5 „ | „ | 1,660 „ | 1,662 „ | −0,002 „ |
| 3 „ | „ | + | 10 „ | „ | 1,705 „ | 1,713 „ | −0,008 „ |

Tab. 24. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $CH_3COOH$ (L. V. 12,18 . $10^{-8}$) und HCl (L. V. 14,54 . $10^{-8}$).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 ccm | $CH_3COOH$ | + | 1 ccm | HCl | 12,37 . $10^{-8}$ | 12,39 . $10^{-8}$ | −0,02 . $10^{-8}$ |
| 10 „ | „ | + | 2 „ | „ | 12,58 „ | 12,57 „ | +0,01 „ |
| 10 „ | „ | + | 4 „ | „ | 12,87 „ | 12,85 „ | +0,02 „ |
| 10 „ | „ | + | 7 „ | „ | 13,18 „ | 13,15 „ | +0,03 „ |
| 10 „ | „ | + | 10 „ | „ | 13,40 „ | 13,36 „ | +0,04 „ |
| 10 „ | „ | + | 15 „ | „ | 13,58 „ | 13,59 „ | −0,01 „ |
| 5 „ | „ | + | 10 „ | „ | 13,81 „ | 13,76 „ | +0,05 „ |
| 2 „ | „ | + | 10 „ | „ | 14,20 „ | 14,15 „ | +0,05 „ |
| 1 „ | „ | + | 10 „ | „ | 14,34 „ | 14,33 „ | +0,01 „ |

Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, erreichen die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Ziffern niemals 0,5 Procent, welche Ziffer die Genauigkeit der Methode ungefähr angibt.[1]) Also zeigt sich die Annahme, dass das Wasser sich zwischen den beiden Lösungen vertheilt, durch diese Versuche vollkommen bestätigt.[2])

---

Wenn eine Lösung *A* mit jeder von zwei anderen Lösungen *B* und *C* isohydrisch ist, so sind

1) Vgl. Klein, l. c. p. 11.
2) Vgl. Bender, l. c. p. 195.

auch die Lösungen *B* und *C* untereinander isohydrisch.

Man würde in verschiedenen Weisen die Annehmbarkeit dieser Behauptung zeigen können. Doch dürfte es genügen, darauf anzudeuten, dass, da *B* nicht von *A* Wasser entziehen kann, und *A* nicht von *C* Wasser zu entziehen vermag, so darf *B* auch nicht Wasser von *C* nehmen können. In derselben Weise darf auch *C* nicht *B* Wasser berauben. *B* und *C* sind also isohydrisch.[1]) Analog damit ist der Fall von drei verschiedenen Salzlösungen, die dieselbe Dampfspannung haben und dadurch in Gleichgewicht in Bezug auf Wasser sind, wenn sie in demselben verschlossenen Raum aufbewahrt werden.

Ich habe früher gefunden (siehe Tab. 2 und 3), dass $H_3PO_4$ (L. V. $225{,}6 \cdot 10^{-3}$) theils mit $(COOH_2)$ (L. V. $\{139{,}7 \pm 7{,}5\} 10^{-3}$) theils auch mit HCl (L. V. $\{168{,}8 \pm 10\} 10^{-3}$) isohydrisch ist. Es müssen daher die beiden letztgenannten Lösungen auch untereinander isohydrisch sein. Die Versuche ergeben:

5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 141,7) + 5 ccm HCl (L. V. 166,4) Misch. (L. V. 153,6)
Mittel 154,1 Diff. −0,5.

Die beobachtete Differenz fällt gänzlich innerhalb der Versuchsfehler.

Tab. 25. Mit $C_4H_6O_6$ (L. V. $75{,}39 \cdot 10^{-3}$) isohydrische Oxalsäure.

5 „ $C_4H_6O_6$ (L. V. 75,39) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 88,06) Misch. (L. V. 81,01)
Mittel 81,73 Diff. −0,72.

5 „ $C_2H_6O_6$ (L. V. 75,39) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. 67,32) Misch. (L. V. 73,13)
Mittel 71,36 Diff. +1,77.

Also ist $(COOH)_2$ (L. V. $\{82{,}08 \pm 3{,}3\} 10^{-3}$) mit $C_4H_6H_6$ (L. V. $75{,}39 \cdot 10^{-3}$) isohydrisch. Aus den Tabellen 4 und 5 berechnet man[2]) dass:

$(COOH)_2$ (L. V. $\{85{,}07 \pm 3{,}5\} 10^{-3}$) und $C_4H_6O_6$ (L. V. $\{75{,}00 \pm 2{,}5\} \cdot 10^{-3}$) beide mit HCl (L. V. $88{,}59 \cdot 10^{-3}$) isohydrisch sind.

1) Vgl. Bender, l. c. p. 203.

2) Ueber die Berechnungsmethode vgl. unten unter „Zusammenstellung."

Tab. 26. Isohydrische Ameisensäure (L. V. $5{,}576 \cdot 10^{-8}$), $(COOH)_2$ und HCl.

5 ccm HCOOH (L. V. $5{,}576 \cdot 10^{-8}$) + 5 ccm $(COOH)_2$ (L. V. $4{,}901 \cdot 10^{-8}$) Misch. 5,238
Mittel 5,239 Diff. −0,001.

5 „ HCOOH (L. V. $5{,}576 \cdot 10^{-8}$) + 5 ccm HCl (L. V. $5{,}309 \cdot 10^{-8}$) Misch. 5,440
Mittel 5,443 Diff. −0,003.

Da die „Abweichungen" in den beiden Fällen nur zu 0,02 und 0,05 Procent aufsteigen, kann man behaupten, dass HCOOH (L. V. $5{,}576 \cdot 10^{-8}$) beide mit: $(COOH)_2$ (L. V. $4{,}901 \cdot 10^{-8}$) und HCl (L. V. $5{,}309 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch ist.

Aus den Tabellen 12 und 13 findet man, dass $CH_3COOH$ (L. V. $4{,}885 \cdot 10^{-8}$) beide mit: $(COOH)_2$ (L. V. $\{4{,}915 \pm 0{,}17\} \cdot 10^{-8}$) und HCl (L. V. $\{5{,}336 \pm 0{,}13\} \cdot 10^{-8}$) isohydrisch ist.

In keinem der oben citirten Beispiele findet man eine so grosse Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen, dass sie nicht vollkommen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Soweit man aus diesen Versuchen schliessen kann, sind also die Lösungen, die mit derselben Lösung isohydrisch sind, auch untereinander isohydrisch. Dadurch gewinnen die beobachteten Erscheinungen eine viel grössere Bedeutung, als sie anderenfalls haben würden, und man braucht bei den Beobachtungen alle Lösungen nur mit einer einzigen (oder aus praktischen Gründen zwei) Hauptlösungen zu vergleichen, um das Verhalten aller Lösungen untereinander kennen zu lernen.

## Zusammenstellung.

Die vorigen Untersuchungen (Tab. 1 bis 20) können, nach dem Leitungsvermögen der untersuchten Säuren, in sechs verschiedene Gruppen zusammengestellt werden. Die ursprüngliche Absicht war, auch diejenigen Lösungen der untersuchten Säuren aufzusuchen, die einer und derselben Lösung (von Chlorwasserstoff) isohydrisch sind. Man müsste also eigentlich, um ein Beispiel anzuführen, Ameisensäure und Weinsäure (in den Tab. 10 und 11) mit derselben Chlorwasserstofflösung verglichen haben. Dieses war aber bisweilen mit Schwierigkeiten verknüpft (besonders bei verdünnten Lösungen), weil die Lösungen durch Adsorption an

den Glaswänden der Aufbewahrungsgefässe langsam ihr Leitungsvermögen abänderten. Man muss also eine Reductionsformel anwenden, um die so entstandenen kleinen Differenzen zu eliminiren. Diese Reductionsformel gründet sich auf die Beobachtung, die bald bestätigt werden wird, dass isohydrische Lösungen ziemlich nahe gleiches Leitungsvermögen haben. Da also nach Tab. 11 Chlorwasserstofflösung (L. V. $17{,}02 \cdot 10^{-8}$) und Ameisensäurelösung (L. V. $\{16{,}37 \pm 0{,}62\}10^{-8}$) untereinander isohydrisch sind, so findet auch dieses Verhalten statt zwischen Chlorwasserstofflösung (L. V. $\{1+k\}\,17{,}02 \cdot 10^{-8}$) und Ameisensäurelösung (L. V. $\{1+k\}\{16{,}37 \pm 0{,}62\}10^{-8}$), wo $k$ jedoch eine kleine Zahl sein muss.

In dieser Weise berechnet man folgende

Tab. 27. Untereinander isohydrirte Säurelösungen.

| Chlorwasserstoff HCl | Oxalsäure $(COOH)_2$ | Phosphorsäure $H_3PO_4$ | Weinsäure $C_4H_6O_6$ | Ameisensäure HCOOH | Essigsäure $CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1737 | 0,513 | — | — | — | — |
| 608,9 ± 35,4 | 607,3 | — | — | — | — |
| 0,046 11 | 0,062 55 | 0,337 | — | — | — |
| 168,8 ± 10,0 | 139,7 ± 7,5 | 225,6 | — | — | — |
| 0,0238 | 0,033 1 | 0,076 4 | 0,520 | — | — |
| 88,59 ± 2,9 | 85,07 ± 3,5 | 82,20 ± 8,17 | 75,00 | — | — |
| 0,004 75 | 0,004 88 | 0,007 02 | 0,026 | 0,1077 | 1,000 |
| 17,98 ± 0,46 | 16,27 ± 0,46 | 16,11 ± 0,72 | 16,41 ± 0,45 | 16,85 ± 0,64 | 18,81 |
| 0,001 402 | 0,001 35 | 0,001 63 | 0,003 24 | 0,01261 | 0,0965 |
| 5,336 ± 0,134 | 4,915 ± 0,175 | 4,926 ± 0,174 | 4,903 ± 0,146 | 5,467(±0,15) | 4,885 |
| 0,000 349 | 0,000 396 | 0,000 440 | 0,000 498 | — | 0,009 175 |
| 1,524 ± 0,032 | 1,582(±0,05) | 1,479 ± 0,057 | 1,499 ± 0,20 | — | 1,476 |

In der vorigen Tabelle stehen die mit $10^8$ multiplicirten Leitungsvermögen der Säurelösungen (in Quecksilbereinheiten), und zu grösserer Deutlichkeit ist über jeder solchen Zahl auch die entsprechende Molecülzahl (d. h. die Anzahl der in einem Liter gelösten Grammmolecüle) eingeschrieben. Wie leicht ersichtlich ist, sind die in einer Horizontalreihe stehenden Leitungsvermögen (die also untereinander isohydrischen Lösungen angehören) nicht viel voneinander verschieden. Die grössten Ungleichheiten kommen in der zweiten Horizontalreihe vor (Phosphor-

säure): für Phosphorsäure-Oxalsäure erreicht die Differenz sogar einen Werth von 38,2 Proc. Der Uebersicht wegen stelle ich die procentischen Abweichungen in folgender Tabelle zusammen.

| HCl | $(COOH)_2$ | $H_3PO_4$ | $C_4H_6O_6$ | HCOOH | $CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,3 | 0,3 | — | — | — | — |
| 25,2 | 38,2 | 25,2 | — | — | — |
| 15,4 | 4,0 | 7,2 | 15,4 | — | — |
| 23,1 | 15,1 | 14,3 | 8,7 | 6,3 | 23,1 |
| 8,5 | 0,6 | 0,8 | 7,9 | 2,4 | 8,5 |
| 3,2 | 6,6 | 0,2 | 7,5 | — | 3,2 |

Die Procentzahlen sind so berechnet, dass die grössere der Ziffern, die das Leitungsvermögen der verglichenen Lösungen repräsentiren, gleich 100 gesetzt ist. In den beiden vorhergehenden Tabellen sind untereinander verglichen: in der zweiten Zeile die übrigen mit Phosphorsäure, in der dritten die übrigen mit Chlorwasserstoff, in der vierten, fünften und sechsten die drei ersten Säuren mit Essigsäure, die drei letzten mit Chlorwasserstoff.

Die Ungleichheit der Leitungsvermögen (in derselben Zeile) scheint ohne Regelmässigkeit stattzufinden (so z. B. leitet in vier Fällen HCl besser, als damit isohydrische $H_3PO_4$, im fünften Falle aber bedeutend schlechter), doch scheinen die Abweichungen bei vergrösserter Verdünnung kleiner zu werden. Dies liess sich auch erwarten, denn mit wachsender Verdünnung gleichen sich die Differenzen in electrischer Beziehung zwischen verschiedenen Säuren allmählich aus.

Da die Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen untereinander ziemlich gleich sind, und da bei Vermischung zweier isohydrischer Lösungen keine Aenderung des Leitungsvermögens entsteht, so muss auch bei Mischung von gleich gut leitenden Säurelösungen nur eine ziemlich geringe Aenderung des Leitungsvermögens entstehen. Aus den im Vorigen gegebenen Versuchsdaten kann man diese Aenderung berechnen unter Voraussetzung der bei Tab. 4 besprochenen Proportionalität. Die procentischen Werthe der Aenderung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| HCl | $(COOH)_2$ | $H_3PO_4$ | $C_4H_6O_6$ | HCOOH | $CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| +0,03 | +0,03 | — | — | — | — |
| −2,8 | −4,4 | −2,8 | — | — | — |
| +2,5 | +0,48 | +0,38 | +2,5 | — | — |
| +5,15 | +2,9 | +1,54 | +1,6 | +1,26 | +5,15 |
| +1,7 | +0,09 | +0,13 | +1,2 | — | +1,7 |
| +0,33 | — | +0,02 | +0,26 | — | +0,33 |

Inzwischen können diese Zahlen als obere Grenzwerthe betrachtet werden. Denn es ist einleuchtend, dass die Aenderung von zwei Factoren abhängt, welche in den untersuchten Fällen ihre Maxima haben, nämlich einerseits der Differenz der Leitungsvermögen der entsprechenden isohydrischen Lösungen und andererseits der Differenz zwischen den Werthen $\sigma$ für die beiden verglichenen Säurelösungen (vgl. § 57). Der erste Factor hat ein Maximum, weil eine der in Bezug auf das Leitungsvermögen extremsten Säuren, also entweder Chlorwasserstoff oder Essigsäure (in der zweiten Zeile Phosphorsäure) als eine der Säuren beim Versuche verwendet wurde. Der zweite Factor hat ein Maximum, weil die vermischten Lösungen absichtlich so gewählt sind, damit man deutliche Ausschläge erhielt (vgl. p. 57). Ausserdem sind die Berechnungen immer unter Annahme gleicher Volumina der gemischten Lösungen ausgeführt worden, und auch diesem Falle entspricht ein Maximum der Aenderung.

Unter den in voriger Tabelle vorkommenden 18 Ziffern erreichen jedoch nur fünf zwei Procent, und acht erreichen nicht ein Procent. Der Mittelwerth ist 1,49 Procent. In Betracht aller dieser Daten ist man wohl zum folgenden Schluss berechtigt:

Bei Mischung von zwei Säurelösungen, die dasselbe Leitungsvermögen besitzen, wird dieses Leitungsvermögen sich im allgemeinen nur wenig ändern, und zwar in den meisten Fällen so, dass es ein wenig zunimmt. Von den 18 Ziffern der vorigen Tabelle haben nämlich nur zwei negatives Zeichen.

Ich will jetzt zeigen, wie man bei Kenntniss von den Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen das Leitungsvermögen einer Mischung berechnen kann. Zum Beginne ist

es einleuchtend, dass, wenn man zwei wässerige Lösungen miteinander mischt, man dasselbe Leitungsvermögen bekommen wird, wie wenn man zum Gesammtwassergehalte die beiden gelösten Körper setzen würde, denn der endliche Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und gelösten Körpern ist nur einer und zwar von der Art, dass die gelösten Körper jeder mit seinem Antheil des Wassers untereinander isohydrische Lösungen bilden. Wie man die Wasservertheilung berechnen kann, ersieht man am besten aus ein Paar Beispielen.

Beispiel 1. Man löst 0,2 g HCl und 9,37 g $C_4H_6O_6$ in 2 l Wasser. Wie gross wird dann das Leitungsvermögen der Lösung sein?

Nehmen wir zuerst an, dass jede Säure eine Hälfte des Wassers nimmt. Nach den Ziffern von Ostwald[1]) berechnet man, dass eine Lösung von 0,2 g HCl in 1 l Wasser (= 0,2/36,5 normale Lösung) das Leitungsvermögen $20{,}72 \cdot 10^{-8}$ besitzt. Die Lösung von 9,37 qm $C_4H_6O_6$ in 1 l Wasser hat ein L. V. $= 26{,}44 \cdot 10^{-8}$. Diese beiden Werthe fallen zwischen die, welche in den Zeilen 3 und 4 Tab. 27 vorkommen. Durch geradlinige Interpolation zwischen diesen Zeilen findet man, dass HCl (L. V. $20{,}72 \cdot 10^{-8}$) und $C_4H_6O_6$ (L. V. $19{,}06 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch sind. Die angenommene $C_4H_6O_6$-Lösung hat also ein ungefähr $1^1/_2$ mal besseres Leitungsvermögen als diejenige $C_4H_6O_6$-Lösung, die der angenommenen HCl-Lösung isohydrisch ist.

Bei der zweiten Annäherung nehmen wir also an, dass $C_4H_6O_6$ und HCl das Wasser im Verhältniss $^3/_2 \times 1 : 1$ theilen. Man berechnet, dass die entsprechenden Lösungen L.-V. von $23{,}95 \cdot 10^{-8}$, resp. $25{,}85 \cdot 10^{-8}$ besitzen.

Eine der letzten HCl-Lösung isohydrische $C_4H_6O_6$-Lösung hat das L. V. $22{,}13 \cdot 10^{-8}$. Die nächste Annäherung wird also berechnet werden unter der Annahme, dass die Säuren das Wasser im Verhältnisse $(3 \cdot 23{,}95) : (2 \cdot 22{,}13)$ vertheilen. Die unter dieser Annahme gebildeten Lösungen haben L. V. von 27,11 und $23{,}57 \cdot 10^{-8}$, resp. Jener HCl-Lö-

1) Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) **32.** p. 300. 1885.

sung entspricht aber eine damit isohydrische $C_4H_6O_6$-Lösung vom L. V. $23{,}05 . 10^{-8}$. Diese Ziffer differirt so wenig von der früheren 23,57, dass die angenommene Vertheilung des Wassers ohne merkbaren Fehler als richtig angenommen werden kann. Die drei Approximationen geben folgende Werthe des gemeinsamen Leitungsvermögens.

Approximation 1 L. V. $= 23{,}58 . 10^{-8}$
„ 2 „ $= 24{,}71 . 10^{-8}$
„ 3 „ $= 24{,}93 . 10^{-8}$.

Eine vierte Annäherung gibt den Werth $24{,}99 . 10^{-8}$, welcher als vollkommen richtig angesehen werden kann.

Unter Annahme, dass gleich gut leitende Lösungen untereinander isohydrisch sind, würde man durch gleichartige Approximation gefunden haben, dass das HCl 0,8452 l und das $C_4H_6O_6$ 1,1548 l des Lösungswassers genommen haben würden. Die beiden Lösungen sowohl wie ihre Mischung würden dann ein Leitungsvermögen von $24{,}46 . 10^{-8}$ gehabt haben.

Ein Versuch ergab ein Leitungsvermögen von $24{,}86 . 10^{-8}$, also eine Differenz von etwa über 0,5 Procent, wahrscheinlich dadurch, dass die geradlinigen Interpolationen bei der Berechnung nicht vollkommen exacte Werthe geben.

Beispiel 2. 0,5 g $H_3PO_4$ und 2 g $CH_3COOH$ werden in einem Liter Wasser gelöst. Wie gross ist das Leitungsvermögen?

Die Approximationen gehen wie im vorigen Beispiel fort. Ich nehme als erste an, dass $H_3PO_4$ alles Wasser nimmt.

Appr. 1 $\left\{\begin{matrix} H_3PO_4 \text{ in 1 l Wasser L. V. } 12{,}64 . 10^{-8} \\ CH_3COOH \text{ 0 l } \quad „ \quad „ \quad 0{,}00 \end{matrix}\right\}$ Result. L. V. $= 12{,}64 . 10^{-8}$.

Eine mit der vorigen $H_3PO_4$ isohydrische $CH_3COOH$ ist halbnormal. Auf 2 g kommt also $^1/_{15}$ l Wasser. Nächste Vertheilung also wie $1 : {}^1/_{15}$.

Appr. 2 $\left\{\begin{matrix} H_3PO_4 \quad \text{in } {}^{15}/_{16} \text{ l Wasser L. V. } 13{,}29 . 10^{-8} \\ CH_3COOH \text{ „ } {}^1/_{16} \text{ l } \quad „ \quad „ \quad 11{,}27 . 10^{-8} \end{matrix}\right\}$ Res. L. V. $13{,}16 . 10^{-8}$.

Eine mit der vorigen $CH_3COOH$ isohydrische $H_3PO_4$-Lösung hat L. V. = $12{,}93 . 10^{-8}$. Also nächste Vertheilung des Wassers im Verhältniss $15 \times 13{,}29 : 1 \times 12{,}93$.

Appr. 3 { $H_3PO_4$ in 0,9391 Wasser L. V. $13{,}27 . 10^{-8}$ / $CH_3COOH$ „ 0,0611 „ „ $11{,}36 . 10^{-8}$ } Res. L. V. $13{,}15 . 10^{-8}$.

13,15 kann als der endgültige Werth der Approximation angesehen werden. Unter der Annahme, dass gleich gut leitende Lösungen isohydrisch sind, findet man, dass $CH_3COOH$ 0,0461 und $H_3PO_4$ 0,954 l des Lösungswassers bekommt. Das L.-V. wird dann $13{,}12 . 10^{-8}$.

Ein directer Versuch ergab das Leitungsvermögen einer solchen Lösung gleich $13{,}13 . 10^{-8}$, also eine Differenz von nicht völlig 0,2 Procent.

Die schnelle Convergenz der Approximationen hängt hier grösstentheils davon ab, dass die beiden Säuren sehr ungleiche Theile des Wassers nehmen, was in der Praxis auch der gewöhnlichste Fall ist.

---

Bender hat Lösungen die solche Eigenschaften (z. B. Leitungsvermögen) haben, „correspondirende" genannt, dass eine Mischung derselben eine entsprechende Eigenschaft hat, die in Ziffern ausgedrückt gerade das arithmetische Mittel der Eigenschaften der ursprünglichen Lösungen ausmacht. Also würde für verdünnte Säurelösungen der Begriff „isohydrische Lösungen" vollkommen mit dem Begriffe „in Bezug auf Leitungsvermögen correspondirende Lösungen" übereinstimmen. Ich habe indess nicht den letzteren Namen angewandt, theils weil für concentrirtere Lösungen die beiden Begriffe sich nicht decken, theils weil der letzgenannte Begriff aus einer rein arithmetischen Relation (nicht-physikalischen) definirt ist.

Uebrigens hat Bender gefunden, dass diejenigen Salzlösungen, die in Bezug auf Leitungsvermögen correspondiren, dies auch in Bezug auf Widerstand thun. Dies ist auch ziemlich nahe der Fall bei den verdünnten Säurelösungen, weil die Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen beinahe

gleich sind.[1]) Um zu zeigen, wie sich dies verhält, habe ich ein Paar Beispiele aus Tab. 27 ausgerechnet.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Isohydrische Lösungen | HCl | vom | Widerstand | $11{,}29 \cdot 10^5$ |
| Zeile 3 der Tab. 27 | $C_4H_6O_6$ | „ | „ | $13{,}34 \cdot 10^5$ |

Widerstand der Mischung $= 12{,}23 \cdot 10^5$, berechnet[2]) (= Mittel) $12{,}32 \cdot 10^5$, Diff. = 0,75 Proc.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Isohydrische Lösungen | HCl | vom | Widerstand | $55{,}6 \cdot 10^5$ |
| Zeile 4 der Tab. 27 | $CH_3COOH$ | „ | „ | $72{,}4 \cdot 10^5$ |

Widerstand der Mischung (aus gleichen Theilen) $= 62{,}9 \cdot 10^5$, ber. $64{,}0 \cdot 10^5$, Diff. = 1,9 Proc.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Isohydrische Lösungen | HCl | vom | Widerstand | $187{,}4 \cdot 10^5$ |
| Zeile 5 der Tab. 27 | $CH_3COOH$ | „ | „ | $204{,}6 \cdot 10^5$ |

Widerstand der Mischung $= 195{,}7 \cdot 10^5$, ber. $196{,}0 \cdot 10^5$, Diff. = 0,15 Proc.

Im allgemeinen sind diese Fälle jedoch ungünstig gewählt, weil die Differenzen der Widerstände der isohydrischen Lösungen hier ungewöhnlich gross sind.

Aus dem Vorhergehenden dürfte auch einleuchten, dass ein einfaches Verhältniss zwischen den Molecularzahlen isohydrischer Lösungen von Säuren nicht stattfindet, wie es Bender gefunden zu haben behauptet.[3])

---

1) Wenn zwei Lösungen beide in Bezug auf Leitungsvermögen und Widerstand absolut correspondiren sollen, müssen sie, wie leicht mathematisch nachzuweisen ist, identisches Leitungsvermögen haben.

2) Unter Annahme, dass die Lösungen in Bezug auf Widerstand correspondiren. Gleiche Antheile sind immer gemischt angenommen.

3) Bender, l. c. p. 203.

## III. *Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation;* *von C. Fromme.*

(Hierzu Taf. I Fig. 8—19.)

2. Abhandlung.

Die H-O-Polarisation des Goldes.

---

Die Versuche, welche im Folgenden beschrieben werden, sind mit denselben instrumentellen Mitteln und nach der gleichen Methode ausgeführt, wie die in der ersten Abhandlung[1]) mitgetheilten. Sie wurden angestellt, als die Versuche mit Platinelectroden nahezu abgeschlossen waren, sodass die mit diesen gemachten Erfahrungen berücksichtigt werden konnten. Auch die Richtungen, in welchen sich die Versuche bewegten, waren natürlicherweise durch die Resultate der früheren vorgezeichnet.

Nachdem nun die Gesetze der Polarisationen, welche Platinelectroden in verdünnter $H_2SO_4$ durch kleine electromotorische Kräfte erhalten, auf Grund zahlreicher Versuche aufgestellt waren, erschien es nicht nöthig, sobald nur einmal das Auftreten einer bei Platin gefundenen Erscheinung bei Gold zweifellos festgestellt war, dieselbe nun auch durch eine ebenso grosse Zahl von Versuchen zu belegen. Dies geschah nur bei Erscheinungen, welche bei Gold anders als bei Platin verliefen.

Das Voltameter war entweder trogförmig und dann immer lufthaltig (Voltameter a), oder es hatte die früher beschriebene Gestalt — Fig. 1 der ersten Abhandlung — und war evacuirbar (Voltameter b).

Polarisirendes Element war auch jetzt 1 Daniell oder 1 Chromsäureelement = durchschnittlich 1,6 Daniell. Nur bei der Untersuchung des Einflusses, welchen die Grösse der polarisirenden Kraft auf die Polarisation einer der Electroden ausübt, befand sich das Voltameter in einer von dem

---

1) Fromme, Wied. Ann. **29.** p. 497. 1886.

Stromkreise eines oder zweier Chromsäureelemente abgezweigten Nebenschliessung.

Alle in der Einleitung zu der ersten Abhandlung gemachten Bemerkungen bezüglich der näheren Ausführung der Versuche gelten auch jetzt.

---

1. Wenn man ein Voltameter, bestehend aus Goldelectroden — Bleche von gleicher Grösse (1 qcm) und Dicke (0,01 cm) — in verdünnter $H_2SO_4$, welche keine oder nur geringe Polarisation besitzen, durch 1 Daniell schliesst, so ist, falls das Voltameter luftleer, die Polarisation der Kathode anfänglich bedeutend — etwa zweimal — grösser, wie diejenige der Anode; sie nimmt aber sofort ab, während die der Anode zunimmt, derart, dass ihre Summe fortwährend der electromotorischen Kraft des Daniells merklich gleich ist. Nach langer Schliessung ist $O/H = 1{,}2$. Ist dagegen das Voltameter lufthaltig, so ist bei beginnender Polarisirung die Hp. der Op. etwa gleich und nimmt ab, während die Op. um gleichviel zunimmt. Die Summe beider ist wieder der polarisirenden Kraft etwa gleich. Nach langer Zeit beträgt die Hp. ungefähr nur die Hälfte der Op. Die letzteren Zahlenangaben gelten jedoch nur für das evacuirbare Voltameter (b). Bei dem trogförmigen Voltameter (a), bei welchem sich die gesammte Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung mit der freien Atmosphäre befand, war sogleich $H < O$ und sank nach einiger Zeit etwa auf $^1/_4$ der Op. Ein in derselben Richtung gehender Unterschied zwischen den Formen (a) und (b) wurde übrigens auch bei den Platinvoltametern beobachtet.

Mit wachsendem Widerstand der Schliessung nimmt die Polarisation jeder Electrode ab, doch sind im luftleeren Voltameter selbst bei Einführung eines Rheostatenwiderstandes von $W = 5000$ S.-E. die Unterschiede äusserst klein, im lufthaltigen dagegen von messbarer Grösse. In jenem ergab sich z. B. — 1 Daniell = 114 —

$$H_{0-5000} = 0{,}1 \qquad O_{0-5000} = 0{,}3, \text{ in diesem aber}$$
$$H_{0-5000} = 0{,}7 \qquad O_{0-5000} = 2{,}0.$$

Wird die Verbindung des Voltameters mit dem Daniell unterbrochen und nach nicht zu kurzer Zeit wieder geschlossen, so tritt zunächst wieder eine grössere Hp. auf, welche ab-, und eine kleinere Op., welche zunimmt.

Bei Polarisirung des luftfreien oder lufthaltigen Voltameters durch 1 Chromsäureelement ist sogleich $H < O$.

Das Verhältniss beider ändert sich im Verlaufe einer längeren Schliessung nur sehr wenig im Sinne einer kleinen Zunahme von O/H. Die Gesammtpolarisation nähert sich der electromotorischen Kraft des Chromsäurelements bis auf 1 Proc. an.

Mit wachsendem Schliessungswiderstand nimmt die Polarisation jeder Electrode ab. So war beim luftleeren Voltameter (b) — 1 Chromsäureelement = 185. $H_0 = 81$. $O_0 = 102$ —:

$$H_{0-5000} = 3{,}2. \qquad O_{0-5000} = 4{,}8$$

und bei demselben nach mehrstündiger Schliessung:

$$H_{0-5000} = 0{,}5. \qquad O_{0-5000} = 1{,}1.$$

Als Luft eingelassen war, ergab sich:

$$H_{0-5000} = 5{,}1. \qquad O_{0-5000} = 1{,}9.$$

Demnach ist $H_{0-5000}$ infolge der Luftaufnahme zwar grösser, dagen $O_{0-5000}$ in stärkerem Maasse kleiner geworden. Grössere Unterschiede, namentlich der Hp., ergaben sich dagegen bei dem lufthaltigen Voltameter (a). Es war:

| | | |
|---|---|---|
| nach kürzerer Polarisirung | $H_{0-5000} = 26{,}9.$ | $O_{0-5000} = 4{,}1$ |
| und nach längerer Polaris. | $H_{0-5000} = 8{,}8.$ | $O_{0-5000} = 2{,}8$ |
| „ „ „ „ | $= 9{,}7.$ | „ $= 2{,}8$ |
| „ „ „ „ | $= 8{,}1.$ | „ $= 1{,}9$ [1] |
| „ „ „ „ | $= 10{,}1.$ | „ $= 3{,}1.$ |

Aus diesen Angaben folgt: Die Polarisation der Anode ändert sich immer nur wenig mit dem Schliessungswiderstand, die der Kathode nimmt dagegen bei lufthaltigem Voltameter infolge einer Widerstandszunahme von 5000 S.-E. sehr merkbar ab. Mit der Dauer der Polarisirung werden sowohl $H_{0-5000}$ als $O_{0-5000}$ kleiner. Luftgehalt des Voltameters äussert sich in einer Zunahme von $H_{0-5000}$, übt dagegen auf $O_{0-5000}$ wohl kaum einen bestimmbaren Einfluss aus.

1) Polarisirung von $15^h$ Dauer.

2. Aus einer Reihe von Versuchen, bei welchen in der Richtung der Polarisirung gewechselt wurde, mögen folgende hier eine Stelle finden.

Tab. 1. Luftfreies Voltameter (b). Nach halbstündiger Polarisirung durch 1 Daniell war:

$$O = 57{,}7, \qquad H = 53{,}1, \quad O + H = 110{,}8.$$

Richtung der Polarisirung umgekehrt:

$40^{sec}$ $O = 38{,}7$, $90^{sec}$ $H = 72{,}1$, $O + H = 110{,}8$.

An der früheren Kathode bestand also jetzt eine Op., welche kleiner, und an der früheren Anode eine Hp., welche grösser als die frühere war. Beide änderten sich nur wenig, ihre Summe war derjenigen der früheren Polarisationen gleich.

Wurde nach $140^{sec}$ unterbrochen, so war nach $1^{min}$ $O = 26{,}3$, nach $2^{min}$ $H = 69{,}9$, von denen die Op. an der zuletzt als Anode, die Hp. an der zuletzt als Kathode benutzten Electrode bestand. Die noch sehr hohe Hp. fiel aber durch Bewegen des Voltameters sogleich auf 49 und im Laufe einer Minute weiter auf 30 (cf. unter Nr. 4).

Tab. 2. Lufthaltiges Voltameter (a). Polarisirende Kraft = 1 Daniell.

$30^{sec}$ $H = 32{,}9$, $100^{sec}$ $O = 88{,}7$, $160^{sec}$ $H = 28{,}0$.
$13^{min}$ $H = 25{,}8$, $14^{min}$ $O = 93{,}6$.

Richtung der Polarisirung gewechselt:

$1^{min}$ $H = 41{,}8$, $2^{min}$ $O = 78{,}2$, $3^{min}$ $H = 37{,}6$.
$4^{min}$ $O = 81{,}3$, $10^{min}$ $O = 85{,}6$, $11^{min}$ $H = 32{,}2$.
Unterbrochen. $1^{min}$ $H = 17{,}8$, $2^{min}$ $O = 50{,}0$.

Erstere an der zuletzt als Kathode, letztere an der zuletzt als Anode benutzten Electrode.

Richtung der Polarisirung gewechselt.

$30^{sec}$ $H = 16{,}8$, $50^{sec}$ $H = 19{,}9$, $110^{sec}$ $O = 96{,}6$.
$12^{min}$ $H = 20{,}7$, $13^{min}$ $O = 97{,}6$.

Richtung der Polarisirung gewechselt.

$40^{sec}$ $H = 36{,}2$, $120^{sec}$ $O = 83{,}3$.
$4^1/_2{}^h$ $O = 92{,}7$, $H = 23{,}5$.
Unterbrochen. $1^{min}$ $H = 12{,}8$, $2^{min}$ $O = 54{,}0$.

Richtung der Polarisirung gewechselt.

$30^{sec}$ H = 4,8, $60^{sec}$ H = 8,1, $120^{sec}$ O = 104,1.
$180^{sec}$ O = 101,7, $240^{sec}$ H = 16,9.

Unterbrochen: An der zuletzt als Kathode benutzten Electrode besteht nach $20^{sec}$ noch eine Hp. = 3,5, welche nach $70^{sec}$ in eine Op. = 2,6, nach $4^{min}$ in eine Op. = 4,7 übergegangen ist. Die zuletzt als Anode gebrauchte Electrode zeigt nach $2^{min}$ eine Op. = 59.

Bei nochmaliger Umkehrung der Polarisationsrichtung entsteht eine Hp. = 27,1 und eine Op. = 88,9, welche langsam zunimmt, während die Hp. abnimmt.

Tab. 3. Luftleeres Voltameter (b). Polarisirende Kraft 1 Chromsäureelement. Nach einigen Minuten ist O = 98,8, H = 81,2. Richtung der Polarisirung gewechselt:

$40^{sec}$ O = 109,0, $100^{sec}$ H = 72,2, $160^{sec}$ O = 109,5.

Richtung der Polarisirung gewechselt.

$1^{min}$ H = 74,0, $2^{min}$ O = 106,0.

Die Resultate derartiger Versuche lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Ist die polarisirende Kraft 1 Daniell, und hat dieselbe in einer — der normalen — Richtung eine nicht zu kurze Zeit gewirkt, so entsteht bei rascher Umkehrung der Richtung eine grössere, abnehmende Hp. und eine kleinere, zunehmende Op., gleichgültig, ob das Voltameter luftleer oder lufthaltig, von der Form (a) oder (b) ist. Dagegen verhielt es sich gerade entgegengesetzt, wenn vor der Umkehrung der Polarisationsrichtung der Kreis eine Zeit lang unterbrochen gewesen war.

Wird nach kurzer Dauer der entgegengesetzten Polarisirung unterbrochen, so tritt die bei der normalen Polarisirung erzeugte Hp. nicht wieder hervor, wohl aber kommt die durch die normale Polarisirung erzeugte Op. bisweilen wieder zu Tage. Ueber das Verhalten der bei der entgegengesetzten Polarisirung erzeugten Hp. cf. unter Nr. 4.

War das luftleere oder lufthaltige Voltameter eine Zeit lang durch 1 Chromsäureelement polarisirt worden, so tritt bei Umkehrung der Polarisationsrichtung eine grössere Op. und eine kleinere Hp. auf. Letztere nimmt zu, erstere ab.

Bei baldiger Rückkehr zur ersteren Richtung findet eine weitere Annäherung der Werthe der Polarisationen an die zuerst gefundenen statt.

---

3. Von den Beobachtungen, welche über das Verschwinden der Polarisationen angestellt wurden, bespreche ich zunächst diejenigen, bei welchen die Electroden unverbunden waren.

Tab. 4. Voltameter (b), luftleer, polarisationsfrei. Polarisirende Kraft = 1 Daniell. Nach einer Polarisirung von $3^{min}$ Dauer wurde das Verschwinden beider Polarisationen beobachtet. Fig. 8.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 5 | 7 | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 | 25 | 27 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 45,0 | 40,7 | 34,3 | 32,5 | 31,0 | 30,0 | 29,0 | 28,4 | 27,4 | 26,8 | 26,1 | 25,7 |

| $t^{min}$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 9 | 11 | 14 | 16 | 19 | 21 | 24 | 26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 66,7 | 41,0 | 38,6 | 37,1 | 35,4 | 34,4 | 32,8 | 31,6 | 29,6 | 27,3 | 22,5 | 19,3 |

| $t^{min}$ | 30 | 32 | 35 | 37 | 40 | 42 | 45 | 47 | 51 | 56 | 61 | 66 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 24,9 | 24,4 | 23,8 | 23,5 | 22,8 | 22,4 | 22,0 | 21,4 | 20,7 | 19,6 | 18,8 | 17,9 |

| $t^{min}$ | 29 | 31 | 34 | 36 | 39 | 41 | 44 | 46 | 50 | 55 | 60 | 65 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 15,4 | 13,3 | 11,0 | 9,8 | 8,4 | 7,7 | 6,5 | 6,0 | 5,0 | 4,3 | 3,7 | 3,0 |

Die Op. nimmt mit continuirlich fallender Geschwindigkeit ab, die Hp. sinkt zuerst verzögert, dann beschleunigt und endlich wieder verzögert. Das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit tritt bei einer Grösse der restirenden Hp. von 0,21 Daniell ein. Hp. ist anfangs grösser, später kleiner als Op. Die Curven der Hp. und Op. schneiden sich also einmal.

Tab. 5. Dasselbe Voltameter war $20^{min}$ lang durch 1 Daniell polarisirt worden. Fig. 9.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 6 | 8 | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 23 | 26 | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 57,2 | 54,8 | 52,3 | 49,1 | 47,3 | 45,0 | 43,9 | 41,8 | 40,7 | 39,4 | 38,5 | 37,2 | 36,6 |

| $t^{min}$ | 0 | 2 | 5 | 7 | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 | 25 | 27 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 56,0 | 42,4 | 40,6 | 39,6 | 38,2 | 37,4 | 36,5 | 36,0 | 35,0 | 34,3 | 33,7 | 33,0 | 31,6 |

| $t^{min}$ | 31 | 33 | 36 | 38 | 41 | 43 | 46 | 50 | 55 | 60 | 75 | 92 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 35,6 | 34,6 | 33,1 | 32,2 | 31,1 | 30,4 | 29,4 | 28,1 | 26,6 | 25,4 | 23,0 | 20,7 |

| $t^{min}$ | 32 | 35 | 37 | 40 | 42 | 45 | 49 | 54 | 59 | 74 | 91 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 31,0 | 29,7 | 28,6 | 25,3 | 22,8 | 18,1 | 14,1 | 10,8 | 8,6 | 5,7 | 4,2 | |

Beide Polarisationen nehmen langsamer als in Tab. 4 ab. Die Op. sinkt zuerst verzögert, dann kurze Zeit beschleunigt und darauf wieder verzögert. Das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit tritt bei einer Grösse der restirenden Op. = 0,3 Daniell ein. Die Hp. zeigt ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit bei 0,19 Daniell.

Der Unterschied zwischen Op. und Hp. wächst zuerst, nimmt ab und wächst wieder. Es ist immer $H < O$, ein Durchschneiden der Curven tritt jetzt nicht ein.

Tab. 6. Dasselbe Voltameter war während $3^1/_2{}^h$ durch 1 Daniell polarisirt worden. Fig. 10.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^{min}$ | 0 | 3 | 5 | 8 | 10 | 13 | 15 | 18 | 20 | 23 | 25 |
| O | 57,4 | 55,8 | 55,4 | 54,7 | 54,3 | 53,7 | 53,1 | 51,8 | 50,7 | 48,8 | 47,4 |
| $t^{min}$ | 0 | 4 | 6 | 9 | 11 | 14 | 16 | 19 | 21 | 24 | 26 |
| H | 47,2 | 42,9 | 42,1 | 41,3 | 40,7 | 40,1 | 39,7 | 39,4 | 39,1 | 38,5 | 38,3 |
| $t^{min}$ | 28 | 30 | 33 | 35 | 38 | 40 | 43 | 45 | 48 | 50 | 53 |
| O | 45,5 | 44,1 | 42,3 | 41,2 | 39,4 | 38,1 | 36,3 | 35,0 | 33,4 | 32,1 | 30,5 |
| $t^{min}$ | 29 | 31 | 34 | 36 | 39 | 41 | 44 | 46 | 49 | 51 | 54 |
| H | 37,7 | 37,3 | 36,7 | 36,4 | 35,9 | 35,8 | 35,3 | 35,1 | 34,6 | 34,4 | 34,1 |
| $t^{min}$ | 55 | 58 | 60 | 63 | 65 | 68 | 70 | 73 | 75 | 79 | 84 |
| O | 29,4 | 28,0 | 27,1 | 26,0 | 25,2 | 24,3 | 23,8 | 23,2 | 22,6 | 21,7 | 20,6 |
| $t^{min}$ | 56 | 59 | 61 | 64 | 66 | 69 | 71 | 74 | 76 | 80 | 85 |
| H | 33,9 | 33,5 | 33,3 | 32,8 | 32,6 | 32,3 | 32,1 | 31,6 | 31,4 | 30,8 | 30,1 |
| $t^{min}$ | 89 | 94 | 99 | 104 | 109 | 114 | 119 | 124 | 129 | | |
| O | 19,8 | 18,7 | 18,1 | 17,4 | 16,5 | 15,9 | 15,2 | 14,6 | 13,9 | | |
| $t^{min}$ | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | | |
| H | 29,2 | 28,3 | 26,8 | 24,3 | 20,2 | 15,0 | 11,4 | 9,1 | 7,2 | | |

Die Op. nimmt zuerst verzögert, dann beschleunigt und endlich wieder verzögert ab. Das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit ist sehr ausgedehnt, tritt etwa bei Op. = 0,38 Daniell ein und beträgt 0,7 Scalenth. pro Minute. Den gleichen Gang befolgt die Hp., das Maximum liegt bei H = 0,16 Daniell und beträgt 1,1 Scalenth. pro Minute. Zuerst ist H kleiner als O, dann eine Zeit lang grösser und endlich wieder kleiner. Die Curven schneiden sich daher zweimal.

Tab. 7. Das lufthaltige Voltameter (b) wurde $4^{min}$ lang durch 1 Daniell polarisirt, und dann das Verschwinden der Hp. beobachtet. Bei $t = 0$ war $H = 57{,}5$, $O = 83{,}7$.

Die Abnahme betrug in je $10^{sec}$:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14,2 | 1,3 | 1,8 | 1,6 | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 1,7 | 2,0 | 2,0 | 1,9 |
| 1,8 | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 1,2. | | | | | | |

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit in der Höhe von 12 Scalenth. pro Minute liegt bei $H = 0{,}21$ Daniell. Wurde nochmals während $1^{min}$ polarisirt, so ergab die Beobachtung des Verschwindens der Op. eine continuirlich verzögerte Abnahme.

Tab. 8. Dasselbe Voltameter wurde $3^1/_2{}^h$ lang durch 1 Daniell polarisirt. Dann war $O = 89{,}2$, $H = 46{,}2$. Nachdem während $12^{min}$ das Verschwinden der Hp. verfolgt war, wurde wieder $10^{min}$ lang polarisirt und dann das Verschwinden der Op. (89,7 bei $t = 0$) beobachtet. Fig. 11.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 46,2 | 40,7 | 38,2 | 33,1 | 26,6 | 17,8 | 11,9 | 8,1 | | | | |
| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 21 |
| O | 89,7 | 83,6 | 80,7 | 79,2 | 77,9 | 76,9 | 76,0 | 74,9 | 74,1 | 73,3 | 72,0 | 70,5 |
| $t^{min}$ | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 | 39 | 41 | 43 | 45 |
| O | 69,5 | 68,2 | 66,9 | 65,5 | 64,2 | 63,0 | 61,8 | 60,1 | 58,7 | 57,4 | 56,1 | 54,8 |
| $t^{min}$ | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 | 57 | 59 | 61 | 63 | 65 | 67 | 69 |
| O | 53,4 | 51,6 | 50,3 | 49,1 | 48,1 | 47,0 | 46,0 | 45,1 | 44,2 | 43,6 | 42,6 | 41,5 |

Die Hp. zeigt ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit bei $H = 0{,}16$ Daniell in einer Höhe von 4,4 Scalenth. pro Minute, die Op. ein solches bei $O = 0{,}34$ Daniell in einer Höhe von 0,7 Scalenth. pro Minute. Die Hp. verschwindet erheblich rascher als die Op. Nach $83^{min}$ war $H = -3{,}0$, d. h. es besass die Kathode eine kleine Op., welche nach $17^h$ wieder bis auf $H = -0{,}4$ abgenommen hatte, während $O = 12{,}7$ war.

Tab. 9. Das luftleere Voltameter (b) wurde während $4^{min}$ durch 1 Chromsäureelement polarisirt. Es war $H = 80{,}5$,

O = 98,1. Die Abnahme der Hp. in je $10^{sec}$ betrug in dem Zeitraume von $t = 0^{min}$ bis $t = 4^{min}$:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8,1 | 1,1 | 1,4 | 1,2 | 1,3 | 1,9 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 2,0 |
| 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,0 | 1,7 | 1,6 | 1,2 | 0,9 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,4. |

Die graphische Darstellung siehe in Fig. 12.

Hp. und Op. zeigten weiter folgende Werthe:

| $t^{min}$ | 0 | 6 | 8 | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 23 | 26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 80,5 | 36,4 | 34,2 | 30,5 | 26,2 | 20,5 | 17,5 | 14,1 | 12,3 | 10,5 |
| $t^{min}$ | 0 | 7 | 9 | 12 | 14 | 17 | 19 | 22 | 24 | 27 |
| O | 98,1 | 66,0 | 64,6 | 62,9 | 62,3 | 61,5 | 60,9 | 60,2 | 60,0 | 59,5 |
| $t^{min}$ | 28 | 32 | 37 | 42 | 47 | 52 | 57 | 62 | 67 | |
| H | 9,6 | 8,1 | 7,1 | 6,1 | 5,9 | 5,3 | 4,9 | 4,7 | 4,1 | |
| $t^{min}$ | 29 | 33 | 38 | 43 | 48 | 53 | 58 | 63 | 68 | |
| O | 59,3 | 58,8 | 58,3 | 58,0 | 57,4 | 57,3 | 57,2 | 56,6 | 56,5 | |

Beim Verschwinden der Hp. treten zwei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit auf, das erste liegt bei H=0,47 Daniell und hat eine Höhe von 13,2 Scalenth. pro Minute, das zweite liegt bei H = 0,25 Daniell mit dem Werthe 2,1 Scalenth. pro Minute. Die Op. nimmt bis zum Abbruch der Beobachtungsreihe verzögert ab.

Tab. 10. Das luftleere Voltameter (b) war während $12^h$ durch 1 Chromsäureelement polarisirt worden. Fig. 13.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 6 | 61 | 79 | 127 | 223 | 255 | 284 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 71,7 | 63,4 | 55,4 | 48,9 | 39,8 | 38,3 | 36,8 | 33,2 | 32,2 | 31,7 |
| $t^{min}$ | 0 | 2 | 4 | 7 | 62 | 80 | 128 | 224 | 256 | 285 |
| O | 91,3 | 79,5 | 78,6 | 78,2 | 75,7 | 75,6 | 65,1 | 50,4 | 49,4 | 49,1 |
| $t^{min}$ | 352 | 526 | 555 | 566 | 579 | 592 | 605 | 619 | 634 | 644 |
| H | 30,2 | 24,7 | 22,3 | 20,8 | 19,1 | 16,3 | 12,8 | 9,2 | 6,2 | 5,5 |
| $t^{min}$ | 353 | 527 | 556 | 567 | 580 | 593 | 606 | 620 | 635 | 645 |
| O | 48,6 | 22,1 | 17,7 | 16,7 | 15,0 | 14,0 | 13,0 | 12,0 | 11,4 | 10,7 |

Die Abnahme der Polarisation, auf eine Minute berechnet, beträgt in den nachstehenden Zeiträumen:

| Zeit in Min. | Abnahme der Hp. | Zeit in Min. | Abnahme der Op. | Zeit in Min. | Abnahme der Hp. | Zeit in Min. | Abnahme der Op. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0— 1 | 8,4 | 0— 2 | 5,9 | 526—555 | 0,08 | 527—556 | 0,15 |
| 1— 3 | 4,0 | 2— 4 | 0,45 | 555—566 | 0,14 | 556—567 | 0,10 |
| 3— 6 | 2,2 | 4— 7 | 0,13 | 566—579 | 0,13 | 567—580 | 0,13 |
| 6— 61 | 0,17 | 7— 62 | 0,05 | 579—592 | 0,21 | 580—593 | 0,08 |
| 61— 79 | 0,08 | 62— 80 | 0,00 | 592—605 | 0,27 | 593—606 | 0,08 |
| 79—127 | 0,03 | 80—128 | 0,22 | 605—619 | 0,26 | 606—620 | 0,07 |
| 127—223 | 0,04 | 128—224 | 0,15 | 619—634 | 0,20 | 620—635 | 0,04 |
| 223—255 | 0,03 | 224—256 | 0,03 | 634—644 | 0,07 | 635—645 | 0,07 |
| 255—284 | 0,02 | 256—285 | 0,01 | | | | |
| 284—352 | 0,02 | 285—353 | 0,01 | | | | |
| 352—526 | 0,03 | 353—527 | 0,15 | | | | |

Es zeigt also die Hp. ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit, welches mit 0,27 Scalenth. pro Minute bei H = 0,13 Daniell liegt, die Op. deren zwei, von denen das erste bei ca. O = 0,57 Daniell, das zweite bei ca. O = 0,3 Daniell eintritt. Die Lage des zweiten lässt sich hier nur sehr angenähert bestimmen wegen des an der betreffenden Stelle sehr grossen Zeitintervalles zwischen zwei Beobachtungen.

Tab. 11. Das lufthaltige Voltameter (b) war während 12 min durch ein Chromsäureelement polarisirt worden. H = 99. O = 139.

Bei Unterbrechung nahm die Hp. in den ersten 30 sec sehr stark, nämlich um 49 sec, also um die Hälfte ab und verminderte sich weiter in je 10 sec um:

1,4 1,0 1,0 0,6 0,9 0,8 0,7 0,6 0,8 0,9 0,7 1,0 1,2 1,3
1,7 1,8 2,1 2,1 1,8 1,7 1,8 1,7 1,4 1,6 1,2 1,1 1,0.

Fig. 14.

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit findet sich $3^1/_2$ min nach der Unterbrechung bei H = 0,21 Daniell mit 12,6 Scalenth. pro Minute.

Tab. 12. Dasselbe Voltameter war während $21^1/_2$ h durch 1 Chromsäureelemeut polarisirt worden. H = 105,0. O = 129,5. Beobachtet wurde das Verschwinden der Op. Fig. 15.

| $t^{min}$ | 0′ | 0′ 10″ | 0′ 20″ | 0′ 30″ | 0′ 40″ | 0′ 50″ | 1 | 3 | 5 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 129,5 | 117,6 | 112,6 | 110,4 | 108,9 | 108,1 | 107,1 | 103,4 | 102,5 | 102,0 |

| $t^{min}$ | 16 | 25 | 41 | 53 | 68 | 70 | 72 | 74 | 76 | 78 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 100,9 | 100,2 | 99,5 | 98,5 | 96,3 | 92,4 | 81,2 | 75,8 | 70,9 | 66,9 |

| $t^{min}$ | 80 | 82 | 84 | 86 | 89 | 94 | 107 | 124 | 142 | 154 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 64,6 | 62,0 | 60,6 | 59,7 | 59,2 | 58,9 | 59,2 | 57,8 | 55,1 | 50,6 |

| $t^{min}$ | 158 | 161 | 163 | 165 | 167 | 169 | 171 | 173 | 175 | 177 | 179 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 48,0 | 44,5 | 41,0 | 36,6 | 32,8 | 30,0 | 27,6 | 26,2 | 24,5 | 23,7 | 22,8 |

Bei $t = 181^{min}$ war H = 10,3.

Es treten beim Verschwinden der Op. zwei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit auf, das erste mit 5,6 Scalenth. pro Minute bei O = 0,59 Daniell, das zweite mit 2,2 Scalenth. pro Minute bei O = 0,28 Daniell.

Wenn ich alle Versuchsresultate, aus denen die vorstehenden so ausgewählt sind, dass möglichst alle Eigenthümlichkeiten des Verschwindens der Polarisationen zur Anschauung kommen, zusammenfasse, so ergibt sich folgendes Gesammtbild.

Ich berücksichtige zunächst nur die Beobachtungen mit luftleerem Voltameter.

Bei der durch 1 Daniell erzeugten Hp. sinkt die Abnahmegeschwindigkeit bis zu einem Minimum, auf welchem sie um so länger verharrt, je länger polarisirt worden war, nimmt dann zu bis zu einem Maximum und endlich bis zum gänzlichen Verschwinden der Polarisation ab. Je grösser die Dauer der Polarisirung, desto später tritt das Maximum ein, desto kleiner wird es zugleich und desto kleiner auch die Grösse der restirenden Hp., bei welcher es erscheint.

Auch das Minimum der Abnahmegeschwindigkeit tritt mit zunehmender Dauer der Polarisirung später ein und wird kleiner. Die Grösse der restirenden Hp. aber, bei welcher es sich zeigt, erscheint recht constant, wie die nachfolgende Tabelle 13 ausweist.

Ausnahmen von der obigen Regel erklären sich dadurch, dass das Voltameter schon vor dem angegebenen Versuch im allgemeinen mehrfach polarisirt worden war, weshalb die Dauer der letzten Polarisirung kein genaues Maass

für die Intensität der Polarisation der Electroden ist. Vorzugsweise variirt die Zeit des Eintritts des Maximums, weniger seine Grösse und am wenigsten die restirende Hp., bei welcher es sich zeigt.

Tabelle 13.

| Dauer der Polarisirung | Zeit des Maximums (Minuten) | Grösse des Max. (pro Min.) | Hp. beim Maximum | Hp. beim Minimum |
|---|---|---|---|---|
| 1 min | 8 | 2,3 sec | 0,23 Dan. | — |
| 1 | 2 | 5,5 | 0,23 | 0,29 Dan. |
| 5 | 23 | 1,6 | 0,21 | 0,31 |
| 8 | 15 | 2,8 | 0,22 | 0,32 |
| 10 | 9 | 3,0 | 0,20 | 0,31 |
| 20 | 42 | 1,5 | 0,19 | 0,31 |
| 30 | 46 | 1,7 | 0,20 | 0,31 |
| $3^1/_2$ h | 112 | 1,1 | 0,16 | 0,30 |
| $4^1/_4$ | 140 | 1,2 | 0,17 | 0,30 |

Die durch 1 Daniell erzeugte Op. sinkt, wenn die Dauer der Polarisirung kurz war, mit continuirlich abnehmender Geschwindigkeit. Nach einer längeren Polarisirung aber ist anfänglich die Abnahmegeschwindigkeit klein und nimmt ab, dann nimmt sie plötzlich zu, behauptet einige Zeit einen hohen Werth und nimmt endlich ab bis zum völligen Verschwinden der Polarisation. Das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit tritt, je länger polarisirt worden war, desto später ein, und auch seine Höhe — sie liegt zwischen 0,7 sec und 0,4 sec in der Minute — nimmt ab. Die Grösse der restirenden Op. beträgt beim Maximum etwa 0,35 Daniell. Wegen seiner immer bedeutenden Ausdehnung lässt sich diese Zahl nur angenähert feststellen, auch die Frage, ob sie von der Dauer der Polarisirung abhängig ist, muss aus dem gleichen Grunde unbeantwortet bleiben.

Die durch 1 Chromsäureelement erzeugte Hp. zeigt beim Verschwinden ein Minimum und ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit, welche mit den nach Polarisirung durch 1 Daniell beobachteten identisch sind. Das Maximum tritt bei der gleichen Grösse der restirenden Hp. ein, bei welcher es auch nach Polarisirung durch 1 Daniell sich zeigte. Bezüglich seiner Veränderlichkeit gilt ebenfalls das oben Bemerkte. Auch das Minimum hat die gleiche Lage wie das

früher beobachtete, und sie ist wieder von der Dauer der Polarisirung unabhängig, während das Maximum bei kleineren Werthen der restirenden Hp. sich zeigt, wenn die Polarisirung von längerer Dauer war.

Tabelle 14.

| Dauer der Polarisirung | Zeit des Maximums (Minuten) | Grösse des Max. (pro Min.) | Hp. beim Maximum | Hp. beim Minimum |
|---|---|---|---|---|
| 1 min | 10 | 2,4 sec | 0,23 Dan. | — |
| 1,5 | 10 | 3,4 | 0,22 | 0,33 Dan. |
| 2 | 14 | 1,5 | 0,19 | — |
| 4 | 12 | 2,1 | 0,25 | 0,30 |
| 12 h | 600 | 0,27 | 0,13 | 0,29 |

Sodann aber zeigt sich auch noch ein weiteres Maximum, welches nach Polarisirung durch 1 Daniell nur deshalb wohl nicht beobachtet wurde, weil es in die Zeit der ersten starken Abnahme fällt. Es trat nämlich ein bei einer Grösse der restirenden Hp. von 0,50, 0,53, 0,46, 0,47, 0,58, 0,50 Daniell, im Mittel also bei 0,51 Daniell. Ein Zusammenhang dieser Werthe mit der Dauer der Polarisirung war nicht erkennbar.

Bei der durch 1 Chromsäureelement erzeugten Op. findet sich das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit wieder, welches nach Polarisirung durch 1 Daniell schon beobachtet war. Es liegt bei einem Werth der restirenden Op. von durchschnittlich 0,34 Daniell. Mit zunehmender Dauer der Polarisirung verschiebt es sich auf eine spätere Zeit, und nimmt seine Höhe ab, während eine Aenderung der bei seinem Eintritt noch vorhandenen Op. nicht sicher zu ermitteln war.

Ausser diesem erkennt man noch ein weiteres Maximum der Abnahmegeschwindigkeit bei einer Grösse der restirenden Op. von durchschnittlich 0,67 Daniell. Dasselbe konnte also nach Polarisirung durch 1 Daniell unmöglich auftreten und auch nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement wurde es nur dann beobachtet, wenn die Abnahme anfangs nicht zu rasch erfolgte, die Polarisirung also nicht zu kurz gewesen war. Auch dieses Maximum verschob sich mit wach-

sender Dauer der Polarisirung auf eine spätere Zeit, während zugleich seine Höhe abnahm.

Die Beobachtungen, welche mit dem lufthaltigen Voltameter angestellt wurden, ergaben bei der Hp. das zweite Maximum der Abnahmegeschwindigkeit, dagegen wurde das erste Maximum auch nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement nicht beobachtet, weil die Hp. $30^{sec}$ nach Unterbrechung schon sehr bedeutend abgenommen hatte. Die Höhe des zweiten Maximums fand sich grösser als beim luftleeren Voltameter, wie denn überhaupt die Abnahme eine stärkere war.

Beim Verschwinden der Op. wurden dagegen die beiden Maxima, welche mit dem luftleeren Voltameter gefunden wurden, ebenfalls und bei derselben Grösse der restirenden Op. beobachtet, und zwar das erste Maximum auch nach längerer Polarisirung durch 1 Daniell.[1])

Bezüglich des Grössenverhältnisses der Hp. und Op. während ihres Verschwindens ergibt sich: a) wenn das Voltameter luftleer ist.

Nach kurzer Polarisirung durch 1 Daniell ($H > O$ für $t = 0$) verläuft anfänglich die Curve der Hp. über derjenigen der Op., durchschneidet dann dieselbe und bleibt dauernd unterhalb der Curve der Op.

Nach etwas längerer Polarisirung ($H$ etwa $= O$ für $t = 0$) verläuft die Curve der Hp. durchaus unterhalb derjenigen der Op.

Nach langer Polarisirung ($H < O$ für $t = 0$) geht die Curve der Hp. anfänglich unterhalb, dann eine Zeit lang oberhalb und unendlich wieder unterhalb der Op.-Curve. Die Curven schneiden sich also zweimal.

Nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement (immer $H < O$ für $t = 0$) ist, wenn dieselbe nur kurze Zeit gewährt hatte, die Hp. immer kleiner als die Op. Nach längerer Polarisirung aber verläuft zwar die Hp.-Curve bis zu kleinen Werthen unterhalb der Op.-Curve, schneidet dieselbe aber dann zweimal.

1) Die Möglichkeit, dasselbe beim lufthaltigen Voltameter auch nach Polarisirung durch 1 Daniell zu beobachten, ist durch die bei Luftgehalt grösseren Werthe der Op. gegeben. Vgl. den 1. Abschnitt.

Nach Polarisirung sowohl durch 1 Daniell, wie durch 1 Chromsäureelement ist also schliesslich bei den kleinsten Werthen immer $H < O$, ihr Unterschied ist aber dann um so geringer, je längere Zeit polarisirt worden war.

b) Bei lufthaltigem Voltameter ist während des Verschwindens der Polarisationen immer $H < O$.

---

4. Wenn die Kathode während kurzer Zeit als Anode gedient hat, so nimmt nach einer folgenden, normal gerichteten Polarisirung durch 1 Daniell oder durch 1 Chromsäureelement die Hp. anfänglich nur sehr wenig ab, büsst dagegen sofort einen grossen Theil ihres Werthes ein, wenn man das Voltameter ein wenig bewegt.

So war z. B. bei Polarisirung durch 1 Chromsäureelement $H = 77$ und nahm nach Unterbrechung in je $1^{min}$ ab um:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18,2 | 11,5 | 5,7 | 2,5 | 1,6 | 1,8 | 1,6 | 1,6 | 2,0 |
| 2,9 | 3,1 | 3,0 | 2,4 | 2,3 | 2,1 | 1,5 | 1,5 | |

Als dagegen $15^{sec}$ lang in der entgegengesetzten Richtung polarisirt worden war, ergab sich zwar bei Rückkehr zur normalen Richtung eine etwas kleinere Hp. = 71, dieselbe nahm aber nach Unterbrechung in $9^{min}$ nur um $4^{sec.}$ ab. Dagegen fiel sie sogleich um $26^{sec.}$, als die Flüssigkeit des Voltameters durch Neigen desselben in mässige Bewegung versetzt war. Man vgl. ferner Tab. 1 a. E.

---

Eine anomale (O-)Polarisation der Kathode wurde, ohne dass dieselbe vorübergehend als Anode gebraucht war, nur einmal in geringem Betrage beobachtet (vgl. Tab. 8).

5. Wenn zugleich mit der Ausschaltung des polarisirenden Elementes die Electroden verbunden werden, so verschwinden die Polarisationen viel schneller als bei isolirten Electroden. Die Gesammtpolarisation ist, sobald das Electrometer abgelesen werden kann, merklich Null, nicht aber auch die Einzelpolarisationen: während an der Anode noch eine Op. besteht, tritt auch an der Kathode eine Op. auf, welche derjenigen der Anode merklich gleich ist. Die hierbei stattfindende Aenderung der Hp. ist nur nach Polarisirung des luftleeren Voltameters durch 1 Daniell der Ab-

nahme der Op. etwa gleich gefunden, sonst überwog sie dieselbe immer. Es lässt sich also das Auftreten der anomalen Polarisation an der Kathode nicht ausschliesslich aus der ungleichen Grösse der Polarisationen an den beiden Electroden im Moment ihrer Verbindung ableiten.

Als z. B. das luftleere Voltameter (b) durch 1 Chromsäureelement polarisirt wurde, war H = 83,5, O = 97,0. 40$^{sec}$ nach Ausschaltung des Chromsäureelementes und gleichzeitiger Verbindung der Electroden bestand an beiden Electroden eine Op. = 23, welche an beiden langsam abnahm. Es hatte sich demnach die Polarisation der Anode um 74, die der Kathode dagegen um 106,5 geändert.

Hebt man die Verbindung der Electroden auf, so nimmt die Op. der Anode anfangs zu — späterhin wird sie abnehmen müssen —, die Op. der Kathode aber ab. Bleiben die Electroden verbunden, so zeigen noch nach vielen Stunden beide eine ansehnliche, an Grösse gleiche Op.

6. Die Abhängigkeit der Polarisation einer Electrode von der Grösse der polarisirenden Kraft wurde nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode untersucht. Die angegebenen Werthe der Polarisationen sind nach langer Dauer der Polarisirung beobachtet und beziehen sich auf die Einheit 1 Trockendaniell = 100 Scalenth. Die Beobachtungen folgten sich in der Reihenfolge, in welcher sie unten notirt sind.

Tab. 15. Luftleeres Voltameter (b).

| | Polaris. Kraft | Hp. | Op. | Hp. + Op. | Pol. Kraft −(Hp. + Op.) | H/O | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) | 23,2 | 6,8 | 16,3 | 23,1 | +0,1 | 0,42 | Fig. 16 |
| | 46,3 | 10,1 | 35,6 | 45,7 | +0,6 | 0,28 | |
| | 68,9 | 16,0 | 49,2 | 65,2 | +3,7 | 0,33 | |
| | 92,9 | 35,4 | 52,9 | 88,3 | +4,6 | 0,67 | |
| | 115,6 | 38,4 | 71,4 | 109,8 | +5,8 | 0,54 | |
| | 138,4 | 56,7 | 78,5 | 135,2 | +3,2 | 0,72 | |
| b) | 136,7 | 50,6 | 82,2 | 132,8 | +3,9 | 0,62 | Fig. 17 |
| | 124,8 | 42,7 | 78,6 | 121,3 | +3,5 | 0,54 | |
| | 115,1 | 38,5 | 73,1 | 111,6 | +3,5 | 0,53 | |
| | 92,2 | 37,2 | 52,0 | 89,2 | +3,0 | 0,72 | |
| | 69,2 | 17,2 | 49,8 | 67,0 | +2,2 | 0,35 | |
| | 46,0 | 9,0 | 35,6 | 44,6 | +1,4 | 0,25 | |
| | 32,0 | 5,6 | 24,8 | 30,4 | +1,6 | 0,23 | |
| | 22,6 | 4,9 | 17,0 | 21,9 | +0,7 | 0,29 | |

| | Polaris. Kraft | Hp. | Op. | Hp. + Op. | Pol. Kraft −(Hp. + Op.) | H/O | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| c) | 120,8 | 41,4 | 77,3 | 118,7 | +2,1 | 0,54 | Fig. 17 |
| | 136,1 | 52,7 | 80,6 | 133,3 | +2,8 | 0,65 | |
| | 145,9 | 63,2 | 80,0 | 143,2 | +2,7 | 0,79 | |
| | 156,5 | 71,6 | 82,8 | 154,4 | +2,1 | 0,86 | |
| | 184,4 [1]) | 84,7 | 97,7 | 182,4 | +2,0 | 0,87 | |
| | 212,7 [2]) | 98,6 | 111,8 | 210,4 | +2,3 | 0,89 | |

Tab. 16. Luftgesättigtes Voltameter (b). Fig. 18.

| Polaris. Kraft | Hp. | Op. | Hp + Op. | Pol. Kraft −(Hp. + Op.) | H/O |
|---|---|---|---|---|---|
| 17,7 | 3,6 | 14,1 | 17,7 | ±0 | 0,25 |
| 29,2 | 4,1 | 24,7 | 28,8 | +0,4 | 0,17 |
| 40,4 | 5,1 | 34,7 | 39,8 | +0,6 | 0,15 |
| 57,6 | 8,2 | 48,6 | 56,8 | +0,8 | 0,17 |
| 73,8 | 18,0 | 54,8 | 72,8 | +1,0 | 0,33 |
| 93,6 | 17,6 | 73,8 | 91,4 | +2,2 | 0,24 |
| 109,8 | 28,4 | 78,8 | 107,2 | +2,6 | 0,36 |
| 126,3 | 39,4 | 84,1 | 123,5 | +2,8 | 0,47 |
| 144,3 | 52,9 | 88,2 | 141,1 | +3,2 | 0,60 |
| 167,8 | 73,8 | 91,7 | 165,5 | +2,3 | 0,80 |
| 183,3 | 80,2 | 100,0 | 180,2 | +3,1 | 0,80 |
| 218,4 [3]) | 100,0 | 114,8 | 214,8 | +3,6 | 0,87 |

Die Versuche führten zu folgenden Resultaten:

Die Veränderlichkeit der Hp. und Op. während der Dauer einer Polarisirung ist im luftleeren und im lufthaltigen Voltameter bei gewissen Kräften sehr gross, bei anderen sehr gering. Am grössten ist die Abnahme der Hp. und die Zunahme der Op. bei solchen Kräften, bei welchen die Endwerthe der Hp. in langsamer, die der Op. in rascher Zunahme begriffen sind. Wenn man demnach eine jede Kraft nur eine sehr kurze Zeit hätte wirken lassen [4]), so würde das Ansteigen der Hp. mit wachsender Kraft durch eine Curve dargestellt werden, bei welcher die gegen die Abscissenaxe convexen Theile der gezeichneten Curve weniger

1) An der Kathode ein wenig Gas.

2) An der Kathode viel Gas, die Anode noch gasfrei.

3) An der Kathode Gas.

4) Und zwischen je zwei aufeinander folgenden Kräften eine so lange Zeit hätte verstreichen lassen, bis die Electroden wieder polarisationsfrei waren.

ausgesprochen, vielleicht gar nicht vorhanden wären. Dagegen würden in der Curve der Op. die gegen die Abscissenaxe concaven Theile weniger ausgeprägt oder vielleicht gar nicht erscheinen. Jedenfalls würden beide Curven eine einfachere Gestalt annehmen, als diejenige ist, welche sie nach langer Wirkungsdauer einer jeden Kraft zeigen.

Dies führt dann weiter zu dem Schluss, dass die bei beginnender Wirkung einer polarisirenden Kraft grossen Werthe der Hp. und die kleinen der Op. als die normalen anzusehen sind, und dass die Abnahme der einen und die Zunahme der anderen eine secundäre Erscheinung ist.

Bei der kleinsten Kraft, welche auf die noch neutralen Electroden wirkte, war die Hp. zuerst doppelt so gross, als die Op., während sie, nachdem constante Werthe eingetreten waren, nicht mehr die Hälfte von dieser betrug. Bei den grössten der angewandten Kräfte war die Veränderlichkeit der Polarisationen gering.

Bei allen Kräften ist $H < O$, der Unterschied ist im lufthaltigen Voltameter grösser, als im luftleeren, der Luftgehalt des Voltameters wirkt eben vermindernd auf die Hp. und vergrössernd auf die Op. Das Verhältniss H/O zeigt bei Luftleere und Luftgehalt des Voltameters den gleichen Gang: Abnahme bis zu einem Minimum, Zunahme bis zu einem Maximum, nochmals Abnahme zu einem Minimum und wieder Zunahme. Das Maximum und das zweite Minimum treten im lufthaltigen Voltameter bei etwas kleineren Kräften als im luftleeren ein. Bei allen Kräften drückt Luftgehalt den Werth von H/O herab.

Die Hp. wächst im luftleeren Voltameter bei den kleinsten Kräften langsam mit zunehmender Kraft an, wächst darauf immer rascher, ändert sich bei Kräften zwischen 0,9 und 1,15 Daniell sehr wenig, steigt wieder rascher und endlich langsamer an. Im lufthaltigen Voltameter ist der Gang der Hp. der gleiche, nur treten die verschiedenen Perioden geringster und stärkster Zunahme jetzt sowohl bei etwas anderen Werthen der polarisirenden Kraft als auch der Hp. ein.

Die Gesammtpolarisation scheint, von den kleinsten

Kräften angefangen, mehr und mehr hinter der polarisirenden Kraft zurückzubleiben, jedoch beträgt der Unterschied höchstens 0,06 Daniell.

Da also die Gesammtpolarisation der polarisirenden Kraft sehr nahe gleich bleibt, so bietet das Anwachsen der Op. mit wachsender Kraft das entgegengesetzte Bild von demjenigen der Hp.: Eine rasche Zunahme der Hp. ist von einer langsamen der Op. und umgekehrt begleitet. Gas trat im luftleeren und im lufthaltigen Voltameter bei einer Kraft von etwa 2 Daniell an der Kathode auf, während die Anode noch gasfrei blieb. —

In einer folgenden Abhandlung werde ich Versuche mit Electroden aus Palladium mittheilen.

Math.-phys. Inst. der Univ. Giessen, Anf. Nov. 1886.

---

## IV. *Methode zur Messung der electromotorischen Gegenkraft im electrischen Lichtbogen; von Leo Arons in Strassburg i. E.*

(Hierzu Taf. I Fig. 20.)

Der Werth der electromotorischen Gegenkraft im electrischen Lichtbogen ist eine bisher noch recht ungenau bestimmte Grösse. Von den angewendeten Methoden ist wohl nur die von V. v. Lang[1]) angegebene geeignet, die fragliche Grösse wirklich als eine electromotorische Gegenkraft darzustellen. Doch bietet diese Methode dadurch, dass zwei Lampen gleichmässig brennend erhalten werden müssen, beträchtliche Schwierigkeiten dar.

Seit langer Zeit mit der Idee beschäftigt. einen exacten bequemen Weg zur Bestimmung der erwähnten Grösse aufzufinden, überzeugte ich mich, dass eine von E. Cohn[2]) vorgeschlagene, aber von den Physikern scheinbar wenig beachtete Methode zur Messung der Polarisation in Flüssig-

1) v. Lang, Wied. Ann. **26.** p. 145. 1885.
2) Cohn, Wied. Ann. **18.** p. 665. 1881.

keitszellen mit einer geringen Modification auch hier zum Ziel führen müsste. Diese Methode besteht kurz in folgendem: Der eine Zweig einer Wheatstone'schen Drahtcombination enthält die polarisirenden Elemente und die zu untersuchende Zelle; an Stelle der letzteren kann ein Metallwiderstand eingeschaltet werden. Die Brücke selbst enthält ein Galvanometer und die eine Rolle eines Dynamometers, während die andere mit der secundären Spirale eines Inductionsapparates die zweite Diagonale bildet.

Die Widerstände werden bei eingeschalteter Zelle so abgeglichen, dass das Dynamometer beim Erregen des Inductoriums keinen Ausschlag zeigt; gleichzeitig wird der Ausschlag am Galvanometer abgelesen. Sodann wird anstatt der Zelle solange Metallwiderstand eingeschaltet, bis das Dynamometer wieder einsteht, und ebenfalls am Galvanometer abgelesen. Zunächst hat man so durch einfache Substitution den Widerstand der Zelle ermittelt. Der Ausschlag am Galvanometer andererseits ist proportional der electromotorischen Kraft in dem Zweige der Zelle und einer gewissen Function sämmtlicher Widerstände.

Die electromotorische Kraft ist im ersteren Fall $E - e$, wenn $E$ die Spannung der polarisirenden Kette, $e$ die Gegenkraft der Zelle bedeutet, im zweiten Fall $E$; der Widerstand ist in beiden Fällen der nämliche; das Verhältniss der Galvanometerausschläge gibt demnach den Werth $(E - e)/E$, d. h. die Gegenkraft ausgedrückt durch die electromotorische Kraft der Zelle.

Hr. Prof. W. Kohlrausch hatte die Liebenswürdigkeit, mir zur Ausführung der Versuche das electrotechnische Institut der Hochschule in Hannover zur Verfügung zu stellen. Ihm wie seinem Assistenten Hrn. Dr. C. Heim bin ich für ihre freundliche Unterstützung zum grössten Dank verpflichtet. An dieser Stelle möchte ich auch Hrn. Prof. Kayser, der mir verschiedene Apparate des physikalischen Instituts überliess, meinen besten Dank aussprechen.

Leider hatte ich nur eine kurze Zeit zur Verfügung, sodass ich nur zwei einigermassen zuverlässige Messungen ausführen konnte; dazu kam, dass während der Zeit der Vor-

versuche durch einen unglücklichen Zufall die von mir benutzte Accumulatorenbatterie vorübergehend in ihrem Betriebe gestört wurde und sich schliesslich ohne eine mehrere Tage in Anspruch nehmende Reparatur, die ich leider nicht mehr abwarten konnte, unbrauchbar erwies.

Die Anordnung der Versuche ist aus der Fig. 20 ersichtlich. Hierin bedeutet $A$ die Accumulatorenbatterie, $B$ eine Bleidrahtsicherung, die bei zu starkem Steigen des Stromes abschmelzen konnte, $S_1$ einen Stromschlüssel, $W$ einen veränderbaren Widerstand aus Neusilberstreifen, $F$ ein Federgalvanometer nach F. Kohlrausch, $K$ und $M$ die Kohlen und die Magnetspirale einer Scharnweberlampe. Diese Lampe wurde gewählt, weil bei ihr Kohlen und Regulirvorrichtung nicht nebeneinander, sondern hintereinander angeordnet sind; durch den Schlüssel $S_2$ konnte zwischen den Kohlen ein Kurzschluss hergestellt werden, während die Magnetspirale $M$ dauernd eingeschaltet blieb; $w_1$ war ein veränderbarer Widerstand wie $w$, während $w_2$ und $w_3$ Widerstände aus Nickelindraht von je 2 Ohm waren. $g$ bezeichnet ein Siemens'sches Torsionsgalvanometer, an welchem ausser den gewöhnlichen Windungen zwei Rollen aus starkem Kupferdraht so befestigt waren, dass ein sie durchfliessender Strom pro Ampère 100° Ablenkung zeigte, $w_4$ war ein Widerstand, der die Stärke des Stromes in der Brücke auf eine passende Grösse bringen liess. $D_1$ bedeutet die feste Rolle eines Weber'schen Dynamometers. Die bewegliche Rolle war nicht, wie bei Cohn im Zweige der secundären Spirale $J$ des Dubois' schen Schlittenapparates, sondern für sich durch eine zweite secundäre Spirale geschlossen. Die zu letzterer gehörige primäre Rolle war mit derjenigen des Dubois'schen Apparates zu einem Stromkreis, mit gemeinschaftlichem Unterbrecher verbunden; den primären Strom lieferten ebenfalls Accumulatoren. Hierdurch war erreicht, dass das Dynamometer durch den constanten Strom, der bei der ersten und zweiten Messung von sehr verschiedener Stärke war, keine Ablenkung erfuhr. Eine grössere Gleichmässigkeit der in beiden Rollen des Dynamometers verlaufenden Wechselströme soll bei künftigen Versuchen dadurch erreicht werden,

dass die secundäre Spirale in zwei nebeneinander laufenden gleichen Drahtlagen gewickelt werden wird.

Das Dynamometer war ein aus alten Bestandtheilen provisorisch hergestellter Apparat, da ein anderes nicht zur Verfügung stand. Der Mangel jeglicher Dämpfung machte die Bestimmungen ziemlich zeitraubend; auch schien es wünschenswerth, gleichzeitig mit den ausgedehnten Schwingungsbeobachtungen fortlaufende Ablesungen am Galvanometer zu machen; bei diesen Ablesungen wurde ich von den Hrn. Häberlein und Strömberg in zuvorkommendster Weise unterstützt.

Der Umstand, dass die Spannung der Accumulatorenbatterie wegen des oben erwähnten Unfalles nicht constant blieb, verursachte auch eine kleine Modification der Rechnung. Es wurde zunächst mittelst eines Siemens'schen Torsionsgalvanometers die Spannung $E$ der Batterie gemessen, sodann die Bestimmungen bei eingeschalteter Lampe ausgeführt und wieder die Spannung der Batterie bestimmt. Die nämlichen Spannungsmessungen wurden vor und nach den Bestimmungen bei Einschaltung des entsprechenden Widerstandes an Stelle der Lampe ausgeführt. War der Mittelwerth der Ablesungen in Theilstrichen im ersten Fall $a$, im zweiten $b$, die entsprechenden Galvanometereinstellungen $\alpha$ und $\beta$, so ergaben sich folgende Gleichungen:

$$E - e = \alpha f(w), \quad E' = \beta f(w), \quad E = ac, \quad E' = bc,$$

worin $E$ und $E'$ die electromotorische Kraft der Batterie, $e$ die Gegenkraft im Lichtbogen bedeuten; $f(w)$ ist eine bestimmte Function sämmtlicher Widerstände, und $c$ der Reductionsfactor für die Ausschläge des zur Spannungsmessung verwendeten Torsionsgalvanometers auf Volt. $c$ war für das Instrument durch Aichung vorher bestimmt worden. Aus den Gleichungen folgt:

$$e = \left(\frac{a}{b} - \frac{\alpha}{\beta}\right) E',$$

worin, da $c$ bekannt, $E'$ in Volts gegeben ist. Bei den beiden zur Durchführung gelangten Versuchen ergab sich folgendes:

I. Die Lampe brannte mit ca. 3,4 Amp. Die Einstellung des Dynamometers war 521 (aus Schwingungsbeobachtungen); $a$ war vor und nach der Bestimmung 83 Theilstriche. $\alpha = 26.5$

Theilstriche im Mittel. Wurden an Stelle der Lampe 2 Ohm eingeschaltet, so war die Dynamometerstellung 524, bei einem Galvanometerausschlag $b = 49{,}8$ Th., bei 2,2 Ohm entsprechend 519, bei $b = 48{,}1$ Th. Hieraus ergibt sich zunächst als Widerstand des Lichtbogens 2,1 Ohm.

Als Werth für $b$ wurde 49,0 angesetzt. Hieraus berechnet sich:

$$e = 0{,}48\ E'.$$

Der Werth von $E'$ in Theilstrichen war 81,2; um diese Zahl auf Volt zu reduciren, müssen 4 Proc. addirt werden, sodass man erhält:

$$e = 40{,}6 \text{ Volt}, \qquad w = 2{,}1 \text{ Ohm}$$

bei einer Stromstärke von ca. 3,4 Ampère.

II. Die Lampe brannte mit ca. 4,1 Amp. Der Ersatzwiderstand ergab sich unmittelbar zu 1,6 Ohm. $a$ und $b$ waren 79,5 und 74,7 Th., $\alpha$ und $\beta$ 51 und 93,5 Th. Hieraus folgt: $e = 0{,}51\ E'$; $E'$ war 74,7 Th., also:

$e = 39{,}6$ Volt, bei $w = 1{,}6$ Ohm und einer Stromstärke von ca. 4,1 Amp.

Die so gewonnenen Resultate zeigen zunächst die Anwendbarkeit der neuen Methode; sie sind wohl als auf 5 Proc. sicher anzusehen, und durch dieselben ist der grosse scheinbare Widerstand des Lichtbogens analog demjenigen einer Flüssigkeitszelle endgültig in seine beiden Bestandtheile zerlegt.

Die Resultate stimmen, was die electromotoriche Gegenkraft betrifft, mit den von V. v. Lang erhaltenen gut überein. Die auffallende Grösse derselben findet sich bestätigt. Weitere Schlüsse zu ziehen, wäre verfrüht; ich hoffe Gelegenheit zu finden, Messungen wie die obigen mit besseren Hilfsmitteln auszuführen, und gedenke dabei vornehmlich die Veränderungen der betreffenden Grösse mit der Stromintensität zu untersuchen, und zwar auch mit Metallelectroden und in verschiedenen umgebenden Gasen.

Electrotechn. Inst., Hannover, October 1886.

---

## V. *Mittel zur praktischen Entscheidung zwischen den electrodynamischen Punktgesetzen von Weber, Riemann und Clausius;* von E. Budde.

Es soll die Frage systematisch erörtert werden, ob sich durch den Versuch eine Entscheidung zwischen den drei in der Ueberschrift genannten electrodynamischen Grundgesetzen herbeiführen lässt. Die Rechnung soll nicht so weit geführt werden, dass sie die vollständige Theorie eines Experimentes mit Correctionen etc. liefert, wohl aber so weit, dass die Ausführbarkeit der Versuche aus numerischen Resultaten beurtheilt werden kann. Um Raum zu sparen, gebe ich die rein negativen Ergebnisse bloss auszugsweise wieder. Alle Zahlenrechnungen sind auf C.-G.-S.-Maass bezogen.

### Erster Theil: Summarischer Bericht über diejenigen Fälle, welche keinen Erfolg versprechen.

§ 1. Geokinetische Wirkungen. Im Coordinatensystem der $x, y, z$ seien gegeben die beiden Theilchen $e'$ und $e$; $r$ sei ihr Abstand, $t$ die Zeit. Das Coordinatensystem habe relativ zu dem kraftvermittelnden Medium die Geschwindigkeit $u$, deren Componenten $u_x, u_y, u_z$ seien. Mit $C_x$ wollen wir die $x$-Componente der Wirkung von $e'$ auf $e$ bezeichnen, welche für $u = o$ vorhanden sein würde, mit $X$ diejenige, welche für $u = u$ gegeben ist. Dann ist nach dem Clausius'schen Gesetz in der bekannten, von seinem Urheber[1]) eingeführten Bezeichungsweise:

$$(1) \qquad X - C_x = kee' \left\{ \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x} \sum u_x \left(\frac{dx'}{dt} + \frac{dx}{dt}\right) - u_x \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt} \right\}.$$

Diese Differenz tritt ausschliesslich im Clausius'schen Gesetz auf; es entsteht die Frage, ob dieselbe zu wahrnehm-

1) Clausius, Wied. Ann. 11. p. 604. 1880. Die mehrfachen mit l. c. eingeführten Citate im Folgenden beziehen sich auf diese Abhandlung.

baren Wirkungen führt, wenn man für $u$ die Translationsgeschwindigkeit der Erde setzt.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich die durch Gl. (1) bestimmten Wirkungen „geokinetische" genannt und nachgewiesen, dass sie für relativ zur Erde ruhende Ströme principiell nicht wahrnehmbar sind. Die dafür gegebenen Sätze gelten in der Hauptsache auch bei allgemeiner Bewegung der thätigen Theile. Man findet: Ein auf der Erde beliebig bewegter Stromkreis $s$ nimmt eine geokinetische Ladung an. Diese geokinetische Ladung vernichtet a) die geokinetische Wirkung von $s$ auf irgend welche electrischen Theilchen $e$, einerlei, ob diese $e$ einem Strome angehören oder frei sind, b) die ponderomotorische Wirkung, welche ein irgendwie bewegtes Electricitätstheilchen $e'$ auf ein ruhendes $s$ übt. Ponderomotorische Wirkungen von der Feinheit der hier betrachteten kann man aber offenbar nur mit Hülfe von Nullmethoden beobachten, also nur an einem ruhenden (und fein suspendirten) Stromkreis $s$, resp. an einem ruhend suspendirten Magnet. Die Wirkungen a) und b) sind also der Beobachtung unzugänglich. Es bleiben c) inductorische Wirkungen bewegter freier Electricität auf einen Stromkreis, d) Wirkungen freier Electricität auf freie Electricität zu untersuchen.

Ad c) Es sei $E'$ irgend eine freie Ladung, die auf den Stromkreis $s$ einwirkt; diejenige freie Electricität, welche etwa durch Influenz auf der Oberfläche von $s$ angesammelt wird, sei in $E'$ mit eingerechnet; $V$ sei der Werth der Potentialfunction, den $E'$ im Inneren von $s$ erzeugt, $v$ die Geschwindigkeit, womit sich das Element $ds$ im System der $x\,y\,z$ bewegt, und $\omega$ der Winkel, den $v$ mit $u$ macht; dann erhält man für die inductorische Wirkung von $E'$ auf $ds$ den Ausdruck:

$$k\,v\,u\,\cos\omega\,\frac{\partial V}{\partial s}.$$

Ist nun $E'$ eine gewöhnliche freie Ladung, so ist $V$ im Inneren von $s$ constant, also $\partial V/\partial s=0$, und damit auch der vorstehende Ausdruck. Hiervon tritt aber eine und nur eine

1) Budde, Wied. Ann. **10.** p. 553. 1880.

Ausnahme ein. Fliesst nämlich in $s$ ein galvanischer Strom $i$, und verstehen wir unter $E'$ die Ohm'sche Stromladung, welche den Strom $i$ erzeugt, so ist $\partial V/\partial s$ nicht Null, also eine angebbare Wirkung vorhanden. Dem Stromkreis gebe man die Gestalt eines Halbkreises, der durch seinen Durchmesser geschlossen ist, und lasse ihn um diesen Durchmesser rasch rotiren. Ist $a$ der Radius, $\eta$ der Drehungswinkel, $w_i$ der Widerstand des gedrehten Theiles, $w_a$ der äussere Widerstand (Batterie nebst Messapparat), so erhält man einen Wechselstrom von der Intensität:

$$2\frac{w_i}{w_i + w_a} ka^2 u_x \sin\eta \frac{d\eta}{dt} \cdot i,$$

wenn die Rotationsaxe zur $z$-Axe genommen und die $xz$-Ebene durch $u$ gelegt wird. Verwendet man zum Drehen einen Multiplicator statt des einfachen Halbringes, so mag $w_i$ etwa $= w_a$ werden. Für einen primären Strom $i = 1$ Ampère, 100 Drehungen in der Secunde, $a = 10$, $1/k = 9 . 10^{20}$ findet man die Maximalintensität des Wechselstromes für den Augenblick $\sin\eta = 1$ zu:

$$\tfrac{1}{3} . 10^{-12} \text{ Ampère.}$$

Ein 1000 mal stärkerer Wechselstrom dürfte kaum herzustellen sein, und würde sich in Anbetracht der Variabilität des Erdmagnetismus noch immer der Beobachtung entziehen.

Ad d) Wirkungen freier Electricität auf einen mit freier Electricität geladenen Körper $K$ lassen sich fein nur dann beobachten, wenn $K$ in Ruhe, fein suspendirt und in einen metallenen Hohlkörper $H$ eingeschlossen ist. Es gibt auch einen Fall, in welchem unter diesen Bedingungen eine Wirkung auf $K$ eintritt; nämlich dann, wenn das Potentialniveau im Inneren von $H$ plötzlich vom Werth $V_1$ auf $V_2$ gebracht wird. Dann erleidet nämlich ein Electricitätstheilchen $e$, welches im Inneren von $K$ suspendirt ist, einen Stoss, dessen Momentankraft den Betrag:

$$ke u_x (V_1 - V_2)$$

hat, wenn wieder die $z$-Axe in die Suspension und $u$ in die $xz$-Ebene fällt. Man braucht also nur ein polar electrisches $K$ im Inneren von $H$ aufzuhängen und $H$ plötzlich zu laden

oder entladen, so erhält $K$ einen Stoss. Aber für $V_1 - V_2 = 300$ ist derselbe noch so äusserst klein, dass das electrische Moment von $K$ Millionen Einheiten betragen müsste, um bei Coconfadensuspension einen Ausschlag von $^1/_{10000}$ zu liefern.

---

Alle geokinetischen Wirkungen sind nach dem Vorstehenden für die Beobachtung unbrauchbar. Aus der soeben erwähnten Kleinheit der Wirkungen ad d) kann man gleich die Lehre ziehen, dass die Einwirkungen freier Electricität auf freie Electricität überhaupt — auch im Folgenden — ausser Betracht zu lassen sind. Denn wenn sie schon mit dem grossen Factor $u$ nichts Merkliches ergeben, so thun sie das noch weniger, wenn statt dessen rein experimentelle Factoren auftreten. Vielmehr können nur solche Combinationen Aussicht auf Erfolg bieten, bei denen der Factor $k^{-1/2}$, das Verhältniss der electromagnetischen zur electrostatischen Stromeinheit, in die Wirkung eingeht, also nur solche, in denen wenigstens ein Strom vorkommt.

Wir vernachlässigen nun die Erdbewegung und fragen, ob durch künstliche Bewegung der thätigen Theile Wirkungen erzeugt werden können, durch welche sich die drei Grundgesetze unterscheiden lassen. Für die gegenseitige Einwirkung zweier geschlossenen Ströme bedarf es keiner Untersuchung, da die drei Grundgesetze hier völlig identische Ergebnisse liefern.[1]) Ungeschlossene Ströme sollen nur zur Zu- und Ableitung freier Electricität benutzt werden. Dann bleiben zur Erörterung die Einwirkungen zwischen freier Electricität und geschlossenen Strömen. Da finden sich sofort mehrere Klassen von leistungsfähigen Versuchen.

## Zweiter Theil: Fälle mit nachweislich wahrnehmbarem oder zweifelhaftem Ergebniss.

§ 2. Ponderomotorische Wirkung freier Electricität auf einen geschlossenen Strom. Soll feine Beobachtung möglich sein, so muss der afficirte Stromkreis sich in Ruhe befinden. Wir setzen voraus, dass das der Fall

---

1) Siehe übrigens die Schlussbemerkung.

sei, und vergleichen nun zunächst das Clausius'sche Gesetz mit dem Weber'schen. In der bekannten Clausius'schen Grundformel sei $e'$ ein actives Electricitätstheilchen mit den Coordinaten $x', y', z'$; $h\,ds$ sei die positive Electricität des afficirten Stromelementes $ds$, dieses $ds$ habe die Coordinaten $x, y, z$, der Abstand von $e'$ nach $ds$ sei $r$; dann ist nach Clausius die $x$-Componente der Wirkung von $e'$ auf $h\,ds$:

$$(2)\quad X_+ = e'\,h\,ds\left\{\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x}\left[-1+k\sum\frac{dx'}{dt}\frac{dx}{dt}\right]-k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right)\right\}.$$

Bezeichnet $c$ die Strömungsgeschwindigkeit der positiven Electricität in $ds$, so ist für ruhendes $ds$:

$$\frac{dx}{dt}=c\frac{\partial x}{\partial s}.$$

Bezeichnen wir ferner mit $\partial/\partial t$ eine Differentiation in Bezug auf diejenige Aenderung, welche durch die blosse Bewegung von $e'$ hervorgebracht wird, so ist:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right)=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right)+c\frac{dx'}{dt}\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial s}.$$

Damit wird:

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} X_+ = e'\,ds\left\{h\dfrac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\left[-1+kc\sum\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right]\right. \\ \qquad \left. -kh\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right)-khc\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\right\}. \end{array}\right.$$

Im letzten Gliede dieser Gleichung ist:

$$hc\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}=\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{hc}{r}\right)-\frac{1}{r}\frac{\partial(hc)}{\partial s},$$

und hier kann nach der eingangs citirten Abhandlung von Clausius p. 610 gesetzt werden:

$$\frac{\partial(hc)}{\partial s}=-\frac{dh}{dt}. \qquad \text{Also:} \qquad hc\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}=\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{hc}{r}\right)+\frac{1}{r}\frac{dh}{dt}.$$

Damit wird Gl. (3):

$$(4_a)\quad \left\{ \begin{array}{l} X_+ = e'\,ds\left\{h\,\dfrac{\partial\,\dfrac{1}{r}}{\partial x}\left[-1+kc\sum\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right]\right. \\ \left. -k\left[h\,\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right)+\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{1}{r}\dfrac{dh}{dt}+\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{hc}{r}\right)\right]\right\}. \end{array} \right.$$

Ist $-c_1$ die Strömungsgeschwindigkeit der negativen Electricität $-h\,ds$ von $ds$, so wirkt $e'$ auf $-h\,ds$ mit der Kraft:

$$(4_b)\quad \left\{ \begin{array}{l} X_- = e'\,ds\left\{-h\,\dfrac{\partial\left(\dfrac{1}{r}\right)}{\partial x}\left[-1-kc_1\sum\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right]\right. \\ \left. -k\left[-h\,\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right)-\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{1}{r}\dfrac{dh}{dt}+\dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{hc_1}{r}\right)\right]\right\}. \end{array} \right.$$

Durch Addition von $(4_a)$ und $(4_b)$ findet sich für die Gesammtwirkung von $e'$ auf $ds$, wenn $i = h(c + c_1)$:

$$(5)\qquad X_c = k e'\,ds\left\{i\,\frac{\partial\,\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{dx'}{dt}\frac{\partial x}{\partial s}-\frac{dx'}{dt}\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{i}{r}\right)\right\}.$$

Wir bilden nun den entsprechenden Ausdruck für das Weber'sche Gesetz: dort heisse die betreffende Componente $X_w$. Zunächst ist hier nun folgende Vorbemerkung zu machen: nehmen wir das Weber'sche Gesetz an, so müssen wir auch seine Grundlagen in den Kauf nehmen. Zu diesen gehört aber die Annahme, dass wenigstens für galvanische Ströme in Metallen $c = c_1$ sei. Gilt dieselbe für galvanische Ströme in Metallen, so gilt sie auch für die Molecularströme in metallischen Magneten. Denn da ein galvanischer Strom nichts anderes ist, als eine Folge von einseitig dirigirten Molecularströmen, so können beide Electricitäten im galvanischen Strome nur dann gleiche Beweglichkeit besitzen, wenn sie auch in den Molecularströmen gleiche Beweglichkeit haben. Beispielsweise schliesse man sich der Weber'schen Molecularhypothese an: es gibt in jedem Leiter zahllose positive Electricitätspunkte $+\varepsilon$ und eben so viele $-\varepsilon$. Eine Hälfte derselben ist mit den ponderablen Molecülen des Leiters fest verbunden, die andere Hälfte planetarisch um jene beweglich. Um der Weber'schen Annahme $c = c_1$ für den galvanischen Strom gerecht zu werden, muss man

dann folgende Vertheilung annehmen: die eine Hälfte der $+\varepsilon$ liegt fest in den ponderablen Molecülen des Leiters, und die eine Hälfte der $-\varepsilon$ bewegt sich planetarisch um jene; die andere Hälfte der $-\varepsilon$ aber liegt fest, und die andere Hälfte der $+\varepsilon$ bewegt sich planetarisch um diese. Denn nur wenn das der Fall ist, kann die positive Electricität unter dem Einflusse einer electromotorischen Kraft mit derselben Geschwindigkeit wandern, wie die negative. Ist das aber der Fall, so ist auch in der Hälfte aller Molecularströme das positive Theilchen das bewegte, und in der Hälfte das negative. Das läuft aber offenbar auf dasselbe hinaus, als ob man auch für die Molecularströme $c = c_1$ setzte. Ich gestehe, dass mir die Annahme $c = c_1$ äusserst unwahrscheinlich vorkommt, aber, wie Lorberg[1]) nachgewiesen hat, gehört sie zum Weber'schen Gesetz als nothwendige Grundlage; ich mache sie daher, so lange ich mit diesem Gesetze rechne.

Nun ist nach dem Weber'schen Gesetze die Wirkung von $e'$ auf $ds$ reciprok zu der von $ds$ auf $e'$. Wir können also die bequeme Formel (8) der Clausius'schen Abhandlung[2]) zur Darstellung von $X_w$ benutzen, nur sind dabei 1) alle accentuirten Grössen mit nicht accentuirten und umgekehrt zu vertauschen, 2) alle Vorzeichen umzukehren. Setzen wir zugleich $c = c_1$ und (wegen der Ruhe von $s$) $(dx/dt) = 0$, so kommt, da $\partial r/\partial x = -\partial r/\partial x'$:

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} X_w = k e' ds \Big\{ & i \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x} \sum \frac{dx'}{dt}\frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\frac{\partial x}{\partial s}\right) \\ & - \frac{\partial}{\partial s}\left[(x-x')\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\right)\right]\Big\}. \end{aligned} \right.$$

Gl. (5) von (6) subtrahirt gibt:

$$(7)\quad X_w - X_c = k e' ds \left\{ \frac{dx'}{dt}\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{i}{r}\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\frac{\partial x}{\partial s}\right) - \frac{\partial}{\partial s}\left[(x-x')\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\right)\right]\right\}.$$

Hierin ist:

$$-\frac{\partial}{\partial s}\left[(x-x')\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\right)\right] = -\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\right) - (x-x')\frac{\partial^2}{\partial s\,\partial t}\left(\frac{i}{r}\right).$$

1) Lorberg, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 599. 1878.
2) Clausius, l. c. p. 618.

Ferner ist $\partial x/\partial s$ von $\partial t$ unabhängig, also:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\frac{\partial x}{\partial s}\right) = \frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i}{r}\right).$$

Führt man beide Umformungen in (7) ein, so wird nach einer augenfälligen Hebung:

$$(8) \qquad X_w - X_c = k e' ds \left\{\frac{dx'}{dt}\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{i}{r}\right) + (x'-x)\frac{\partial^2}{\partial s\,\partial t}\left(\frac{i}{r}\right)\right\},$$

und das ist wegen $(\partial r/\partial t) = 0$ und $(dx'/dt) = (\partial x'/\partial t)$ genau:

$$(9) \qquad X_w - X_c = \xi = k e' ds \frac{\partial}{\partial t}\left[(x'-x)\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{i}{r}\right)\right].$$

Nun ist zunächst zu bemerken, dass $s$ entweder ein galvanischer Strom oder der Molecularstrom eines Magnets sein kann. Der erstere Fall gestattet, $i$ zu variiren, verlangt aber eine kräftige Suspension und ist Störungen durch Joule'sche Wärmeentwickelung ausgesetzt. Er hat deshalb bei weitem nicht die hier erforderliche Empfindlichkeit. Im zweiten Falle haben wir den Vortheil, einfache Coconsuspension und kräftige Stromwirkungen bei geringer Masse anwenden zu können; es ist daher unbedingt vorzuziehen, bindet uns aber an die Bedingung $i = \text{Const.}$ Dann zeigt Gl. (9) sofort, wie der Versuch einzurichten ist. Von vornherein könnte man nämlich an zweierlei Wirkungen denken: a) Man bringt eine Summe vom Theilchen $e'$, die wir mit $E'$ bezeichnen wollen, in die Nähe von $s$ und ertheilt ihnen eine einmalige Bewegung; dann erleidet $s$ einen einmaligen Stoss. b) Man setzt $E'$ in periodische Bewegung von der Periode $T'$. Hat dann $\xi$ für die Dauer $T'$ einen angebbaren Mittelwerth $\bar{\xi}$, so bringt dies $\bar{\xi}$ an $s$ eine dauernde Ablenkung hervor. Gl. (9) zeigt nun, dass der zweite Fall nicht eintreten kann; denn da $\xi$ ein genauer Differentialquotient nach $t$ ist, und $(x'-x)(\partial/\partial s)(i/r)$ bei constantem $i$ am Ende jeder Periode $T'$ zu seinem Anfangswerth zurückkehrt, so wird $\bar{\xi} = 0$. Also kann sich der Unterschied zwischen dem Weber'schen und dem Clausius'schen Gesetz im vorliegenden Falle nur durch einmalige Stösse kundgeben; die üben wir aus, indem wir eine Ladung $E'$ plötzlich in die Nähe von $s$ bringen oder entfernen. Wir können eine kräftige Ladung nur in der

Art ohne grobe Störung in die Nähe von $s$ bringen, dass wir $s$ in einen Hohlkörper $H$ einschliessen und dies $H$ laden. Auf dieses Verfahren verweist uns also Gl. (9).

Innerhalb desselben sind nun wesentliche Varianten nur noch dadurch möglich, dass wir die Stellung von $s$ variiren. Ich bemerke, dass man aus Gl. (9) bei jeder Stellung von $s$ Resultate erhält; eine Stellung aber hat die ausgezeichnete Eigenschaft, zugleich eine reine Nullmethode und die kräftigsten Stösse zu liefern, und die soll jetzt näher betrachtet werden.

$s$ sei ein Kreis, der parallel der $xy$-Ebene liegt und dessen Mittelpunkt in die $z$-Axe fällt; er sei so suspendirt, dass er sich um die $z$-Axe drehen kann. Wir fragen zunächst, welche Wirkung $s$ von einem bewegten $e'$ nach dem Clausius'schen Gesetz erleidet. Nach unserer Gl. (5) ist die $x$-Componente der Clausius'schen Kraft von $e'$ auf $ds$ für constantes $i$:

$$X_c = ke'ids\left\{\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{dx'}{\partial t}\frac{\partial x}{\partial s} - \frac{dx'}{dt}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\right\}. \tag{10}$$

Sind die positiven Coordinatenrichtungen so angeordnet, dass die $y$-Axe, von der positiven $z$-Axe aus gesehen, links von der $x$-Axe liegt, so ist das Moment von $ds$ in Bezug auf die $z$-Axe:

$$M = xY_c - yX_c. \tag{11}$$

Der Radius des Kreises $s$ heisse $a$, und wir setzen:

$$x = a\cos\varphi, \qquad y = a\sin\varphi.$$

Dann ist:
$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} = \frac{y' - a\sin\varphi}{r^3}, \qquad \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} = \frac{x' - a\cos\varphi}{r^3},$$
$$\sum\frac{dx'}{dt}\frac{\partial x}{\partial s} = -\frac{dx'}{dt}\sin\varphi + \frac{dy'}{dt}\cos\varphi,$$
$$r = \sqrt{x'^2 + y'^2 + (z'-z)^2 + a^2 - 2a(x'\cos\varphi + y'\sin\varphi)}.$$

Setzt man noch $x' = g'\cos\varphi'$, $y' = g'\sin\varphi'$, so wird:

$$r = \sqrt{g'^2 + (z'-z)^2 + a^2 - 2ag'\cos(\varphi - \varphi')},$$
$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s} = -\frac{g'}{r^3}\sin(\varphi - \varphi').$$

Durch Einführung der vorstehenden Ausdrücke in Gl. (11) erhält man direct:

$$M = 0. \tag{12}$$

Also erleidet unser Strom nach dem Clausius'schen Gesetz überhaupt keine Wirkung. Nach dem Weber'schen dagegen besitzt $ds$ in Bezug auf die $z$-Axe ein Moment:

$$\mathfrak{m} = x\mathfrak{y} - y\mathfrak{x}, \tag{13}$$

worin $\mathfrak{x}$ durch Gl. (9) zu bestimmen ist. Da $x$ und $y$ in Bezug auf $\partial t$ constant sind, liefert Gl. (9), mit (13) combinirt:

$$\mathfrak{m} = ke'i\frac{\partial}{\partial t}\left[(xy' - yx')\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\right]ds. \tag{14}$$

Führt man hierin die oben gegebenen Ausdrücke für $x$ und $y$ ein, so findet sich mit $ds = ad\varphi$:

$$\mathfrak{m} = ke'ia^2\frac{\partial}{\partial t}\left[g'^2\frac{\sin^2(\varphi - \varphi')}{r^3}d\varphi\right]. \tag{15}$$

Das Integral dieses Ausdrucks, genommen von $\varphi - \varphi' = 0$ bis $\varphi - \varphi' = 2\pi$ stellt die Wirkung auf den ganzen Kreis dar. Ist $a$ so klein, dass $a^2$ gegen $x'^2 + y'^2 + (z - z')^2$ vernachlässigt werden kann, so lautet es, wenn wieder $x'^2 + y'^2$ statt $g'^2$ geschrieben wird:

$$M = ke'ia^2\pi\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{x'^2 + y'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (z' - z)^2}^3}\right). \tag{16}$$

Es sei nun $e'$ das Element $dE'$ einer freien Ladung $E'$. Lassen wir die ganze Ladung sich bewegen, so wird ihre Einwirkung dargestellt durch das Moment:

$$kia^2\pi\frac{\partial}{\partial t}\int\frac{(x'^2 + y'^2)\,dE'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (z' - z)^2}^3}. \tag{17}$$

Aus der Form dieses Ausdrucks ersieht man, dass die fragliche Wirkung eine Art von Kräftefunction $kia^2\pi U$, wo:

$$U = \int\frac{(x'^2 + y'^2)\,dE'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (z' - z)^2}^3}, \tag{18}$$

besitzt. Lassen wir in der sehr kurzen Zeit $\Delta t$ die Ladung $E'$ aus dem Unendlichen herantreten oder ins Unendliche rücken, so bekommt $s$ einen rotatorischen Stoss, dessen Momentanmoment:

$$M = \pm kia^2\pi U \tag{19}$$

ist. Wenn bei positivem $U$ das positive Vorzeichen gilt, dreht der Stoss den Kreis $s$ in der Richtung des Stromes $i$ vorwärts.

Wir wollen nun $U$ herstellen für den Fall, dass $E'$ die Ladung einer Kugel vom Radius $b$ ist, welche $s$ umschliesst, und deren Mittelpunkt in den Anfangspunkt der Coordinaten fällt. Die Flächendichtigkeit von $E'$ sei $\sigma$, der Mittelpunkt von $s$ habe die Coordinate $z = \zeta$. Sind dann $\eta$ und $\vartheta$ die auf Kugelmittelpunkt, $z$-Axe und $xz$-Ebene bezogenen Polarwinkel, so hat ein Element der Ladung die Coordinaten:

$$x' = b \sin \eta \cos \vartheta, \qquad y' = b \sin \eta \sin \vartheta, \qquad z' = b \cos \eta,$$
$$(z - z') = \zeta - b \cos \eta,$$

und es besitzt die Ladung:

$$dE' = \sigma b^2 \sin \eta \, d\eta \, d\vartheta.$$

Also wird:

$$U = \sigma b^4 \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi} \int_{\eta=0}^{\eta=\pi} \frac{\sin^3 \eta \, d\eta \, d\vartheta}{\sqrt{b^2 + \zeta^2 - 2b\zeta \cos \eta}}.$$

Die Integration ergibt:

$$U = \tfrac{8}{3} \pi b \sigma.$$

Nun ist $4\pi b\sigma$ der Werth $V$ der Potentialfunction, welche $E'$ im Innern der Kugel erzeugt, also:

$$U = \tfrac{2}{3} V. \tag{20}$$

Damit wird Gl. (19), mit positivem Vorzeichen genommen:

$$M = \tfrac{2}{3} k i a^2 \pi \, V. \tag{21}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass $i$ in electrostatischem Maass bestimmt sei; ist die Stromintensität in electromagnetischen Einheiten gegeben, wo wir $J$ dafür schreiben wollen, so wird:

$$M = \tfrac{2}{3} \sqrt{k} J a^2 \pi \, V. \tag{22}$$

Aus der Form der Gleichung ergibt sich, dass wir den Kreisstrom ohne weiteres ersetzen können durch einen linearen Magnet vom Moment $N$, dessen Axe in die $z$-Axe fällt, wenn $N = \pi J a^2$; also wird für den vertical gehängten Magnet:

(23) $$M = \tfrac{2}{3}\sqrt{k}\,N\,V.$$

Die vorstehende Gleichung gibt den Betrag des Stosses an, welchen der im Hohlkörper $H$ aufgehängte Magnet erleidet, wenn die Potentialfunction $\int dE'/r$ im Inneren von $H$ plötzlich um den Werth $V$ erhöht wird. Ist nun $\tau$ das Directionsmoment der Suspension, $K$ das Trägheitsmoment des Magnets nebst angehängtem Spiegel, so entsteht durch diesen Stoss ein Ausschlag $\Phi$ vom Betrage:

$$\Phi = \tfrac{2}{3}\sqrt{k}\,\frac{NV}{\sqrt{\tau K}}.$$

Für den concreten Fall wollen wir nun annehmen, der Magnet sei ein Stäbchen von 15 cm Länge und 0,1 cm Durchmesser. Ein solches wiegt 0,93 g und hat ein Trägheitsmoment vom Betrage $0{,}93 \cdot \frac{1}{600}$. Für das angehängte Spiegelchen können wir noch etwa dreimal soviel in Anrechnung bringen, wenn es möglichst dünn und klein gewählt wird, also $K$ rund $= \frac{1}{200}$ setzen. Guter Stahl in dünnen Stäbchen nimmt ein magnetisches Moment von etwas über 0,1 per Milligramm an, also $N = 100$ ist nicht zu hoch gerechnet. Das Directionsmoment, welches auf den vertical suspendirten Magnet wirkt, wollen wir rund auf $\frac{1}{3600}$ desjenigen Directionsmoments veranschlagen, welches der Magnet haben würde, wenn er in gewöhnlicher Art als Compassnadel aufgehängt wäre; für die horizontale Intensität des Erdmagnetismus setzen wir 0,18; dann wird $\tau = 0{,}18 \,.\, N/3600 = \frac{1}{200}$. Sonach würde $\sqrt{\tau K}$ etwa $\frac{1}{200}$. Rechnen wir noch $V$ zu 200 (Schlagweite etwa 2 cm für eine Kugel von 30 cm Durchmesser), so wird, wenn $k^{-1/2} = 30\,000\,000\,000$ genommen wird:

$$\varphi = \tfrac{2}{3} \cdot \tfrac{1}{3}\ 10^{-10} \,.\, 100 \,.\, 200 \,.\, 200 = 0{,}00009,$$

d. i. 1 Scalentheil von 1 mm bei $5^1/_2$ m Scalenabstand.

Das ist sehr wenig, aber die Kürze der Schwingungszeit kommt der Wahrnehmbarkeit des Stosses zu Gute. Ausserdem kann man ein Repetitionsverfahren einführen, etwa folgendermassen: Eine grosse uud dickwandige Leidener Flasche werde gut isolirt und ihr Knopf ein für allemal mit der Kugel in Verbindung gesetzt, in welcher der Magnet aufgehängt ist. Die Schwingungszeit des letzteren, $T$, sei

vorher bestimmt. Man leite nun zunächst den Knopf der Flasche ab und lade sie vom äusseren Beleg aus. Dann berühre man mit dem ableitenden Draht erst den äusseren Beleg und hierauf in Zwischenräumen $= T$ abwechselnd den Knopf und den äusseren Beleg. Dann summiren sich die Wirkungen der einzelnen Stösse.

Wir wenden uns nun zum Riemann'schen Gesetz für den gleichen Fall. Riemann hat, wie Weber, bei Aufstellung seines Gesetzes die Annahme $c = c_1$ gemacht; da aber nicht nachgewiesen ist, dass diese Annahme nothwendig zum Riemann'schen Gesetz gehört, wollen wir sie fallen lassen.

Wir stellen zunächst die Wirkung her, welche ein ruhendes Stromelement $ds'$ auf ein Electricitätstheilchen $e$ nach Riemann übt, und benutzen dazu Gl. (6) der mehrfach citirten Clausius'schen Abhandlung vom Jahre 1880. Unter Weglassung der Glieder, welche $\partial x'/\partial t$ enthalten, gibt dieselbe:

$$(24)\quad \left\{ \begin{aligned} X_r' = ke\Big\{ & i' \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \sum \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) - \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{i'(c'-c_1')}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) \\ & + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{i'}{r}\frac{dx}{dt}\right) - i' \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x} \cdot \frac{c'-c_1'}{2} \Big\} ds'. \end{aligned} \right.$$

Wir müssen nun zunächst fragen, wie der Strom $s'$ auf seine eigenen Theile wirkt. Da liefern die beiden ersten Glieder des vorstehenden Ausdrucks die bekannten electrodynamischen Wirkungen eines Stromes auf sich selbst, wie Selbstinduction, Spiralencontraction etc. Das zweite und dritte Glied fällt bei der Integration über $ds'$ fort. Das letzte Glied aber ergibt eine besondere Einwirkung. Vermöge desselben verhält sich nämlich jedes $ds$ gegen jedes $e$ so, als ob $ds'$ mit einer freien Ladung vom Betrage:

$$f' ds' = k i' \frac{c'-c_1'}{2} ds'$$

behaftet wäre. Im Stromkreise $s'$ selbst besteht also eine electrostatische Spannung, die so beschaffen ist, als hätte

jedes $ds'$ die Ladung $f'ds'$. Nach einem allgemeinen Princip, welches man das „Princip der neutralisirenden Ladung" nennen kann, muss diese Spannung dadurch ins Gleichgewicht gebracht werden, dass die einzelnen Stromfadentheile $ds'$ eine electrostatische Ladung annehmen, deren Wirkung der der fingirten Ladung $f'ds'$ entgegengesetzt gleich ist. Diese freie Ladung muss offenbar für jedes $ds'$ den Betrag:

$$-f'ds' = -ki'\frac{c' - c_1'}{2}ds'$$

haben. Um die Erörterung hier nicht aufzuhalten, deute ich zwei auf sie bezügliche Thatsachen nur kurz an: a) Verstehen wir unter $V$ die Potentialfunction aller derjenigen Kräfte, welche im Inneren von $s'$ thätig sind, so lässt sich durch Betrachtung von $\Delta^2 V$ nachweisen, dass die reale Ladung $-f'ds'$ der Stromfadenelemente von $s'$ nicht ersetzt werden kann durch eine Oberflächenladung von $s'$, sondern dass die Ladungen $-f'ds'$ sich wirklich im Inneren des Leiters befinden müssen; b) $\int -f'ds'$ genommen über alle $ds'$ ist von Null verschieden; der Stromkreis muss also, um sich laden zu können, freie Electricität aus seiner Umgebung entnehmen. Dazu wird er in der Regel Gelegenheit haben, die man ihm aber künstlich für kurze Zeit entziehen kann. Wäre z. B. das Riemann'sche Gesetz bestätigt, und wäre für Eisen $c$ nicht $= c_1$, so würde ein für Electricität isolirter Eisenstab in dem Augenblick, wo man ihn aus einiger Entfernung magnetisirt, electroskopische Wirkungen ausüben. Der Versuch wäre leicht, und es dürfte sich empfehlen, ihn mit Eisen, Cobalt und Nickel anzustellen.

Die etwaigen electrodynamischen Wirkungen der Ladungen $-f'ds'$ können nun offenbar vernachlässigt werden, nicht aber die electrostatischen. Man sieht sofort, dass die electrostatische Wirkung von $-f'ds'$ entgegengesetzt gleich ist der electrodynamischen Wirkung des letzten Gliedes von Gl. (24). Also ist dies Glied aus Gl. (24) zu streichen, da es durch die Stromladung verdeckt wird. Folglich bleibt für die Wirkung von $ds'$ auf $e$:

$$(25)\quad \left\{ \begin{array}{l} X_r' = k e\, ds' \Big\{ i' \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \dfrac{dx}{dt} \dfrac{\partial x'}{\partial s'} - \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{i'}{r}\dfrac{\partial x'}{\partial s'}\right) \\ \quad - \dfrac{\partial}{\partial s'}\left(\dfrac{i'(c'-c_1')}{r}\dfrac{\partial x'}{\partial s'}\right) + \dfrac{\partial}{\partial s'}\left(\dfrac{i'}{r}\dfrac{dx}{dt}\right)\Big\}. \end{array} \right.$$

Hieraus erhalten wir die Wirkung eines bewegten $e'$ auf ein ruhendes $ds$ durch Vertauschung der Accente und Umkehrung der Vorzeichen:

$$(26)\quad \left\{ \begin{array}{l} X_r = k e'\, ds \Big\{ i \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \dfrac{dx'}{dt} \dfrac{\partial x}{\partial s} + \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{i}{r}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right) \\ \quad - \dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{i}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right) + \dfrac{\partial}{\partial s}\left[\dfrac{i(c-c_1)}{r}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right]\Big\}. \end{array} \right.$$

Hierzu nehmen wir Gl. (5) und finden durch Subtraction:

$$(27)\quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = X_r - X_c = k e'\, ds \Big\{ \dfrac{dx'}{dt}\dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{i}{r}\right) - \dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{i}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right) \\ \quad + \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{i}{r}\dfrac{\partial x}{\partial s}\right) + \dfrac{\partial}{\partial s}\left[\dfrac{i(c-c_1)}{r}\right)\dfrac{\partial x}{\partial s}\Big]\Big\}. \end{array} \right.$$

Da $dx'/dt$ von $s$ nicht abhängt, heben sich die beiden ersten Glieder der Klammer gegeneinander; es bleibt also für constantes $i$ und ruhendes $ds$:

$$(28)\qquad \xi = k e' i\, ds \Big\{ \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s}\left[\frac{c-c_1}{r}\frac{\partial x}{\partial s}\right]\Big\}.$$

Es wird nun erlaubt sein, anzunehmen, dass für die Molecularströme eines Magnets der mittlere Werth von $c-c_1$ unabhängig von $s$ ist; dasselbe gilt für einen homogenen cylindrischen Draht. Dann wird:

$$(29)\qquad \xi = k e' i\, ds \Big\{ \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} + (c-c_1)\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x}{\partial s}\right)\Big\}.$$

Diese Gleichung wenden wir auf denselben Specialfall an, der beim Weber'schen Gesetz behandelt wurde, und bilden, wie dort, das Moment:

$$\mathfrak{m} = x\eta - y\xi$$

mit Einsetzung der früheren Werthe $x = a\cos\varphi$ u. s. w. Dann findet sich:

$$\text{(30)} \qquad \mathfrak{m} = k e' i a^2 d\varphi \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} - (c - c_1) g' \frac{\sin(\varphi - \varphi')}{r^2} \right\}.$$

Bei der Integration über $\varphi$ von 0 bis $2\pi$ verschwindet das zweite Glied dieses Ausdrucks; im ersten kann die Differentiation nach $t$ vor das Integralzeichen gestellt werden, und es liefert dann das Moment für den ganzen Kreis mit Vernachlässigung höherer Potenzen von $a^2$:

$$2\pi k e' i a^2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (z' - z)^2}} \right).$$

Setzt man darin $dE'$ statt $e'$ und integrirt für die ganze Ladung $E'$, so erhält man ohne weiteres:

$$M = 2\pi k i a^2 \frac{\partial V}{\partial t}.$$

Durch Vergleich mit Gl. (21) folgt hieraus: Das Riemann'sche Gesetz liefert bei dem vorhin berechneten Versuche einen Stoss, der dem Weber'schen ganz ähnlich, aber dreimal so stark ist.

Nun dürfte dieser Grössenunterschied wohl hinreichen, um zwischen dem Weber'schen und dem Riemann'schen Gesetz zu unterscheiden. Doch wird die Bestimmung von $V$ immerhin ziemlich ungenau sein, wenn der Experimentator vor allem auf starke Ladungen sehen muss.

Ich habe deshalb untersucht, ob vielleicht weitere Erfolge zu erzielen sein würden, wenn man den Magnet horizontal, wie eine Compassnadel, in der Kugel $H$ aufhängt, und gebe hier die Resultate:

$s$ sei wieder ein sehr kleiner Kreis vom Radius $a$, der an einer um die $z$-Axe drehbaren Suspension befestigt ist. Sein Mittelpunkt liege aber jetzt in der $x$-Axe, im Abstand $l$ vom Anfangspunkt, und seine Ebene sei parallel der $yz$-Ebene. Dann ist nach Clausius das Moment, welches das bewegte Electricitätstheilchen $dE'$ auf $s$ übt:

$$\mathfrak{M}_c = k dE' i a^2 \pi \left\{ 3 \frac{l y'}{\varrho^5} \left( y' \frac{dz'}{dt} - z' \frac{dy'}{dt} \right) + \frac{1}{\varrho^3} \left( z' \frac{dx'}{dt} - x' \frac{\partial z'}{dt} \right) \right.,$$

wo $\varrho$ den Abstand zwischen $dE'$ und dem Mittelpunkt von $s$ bezeichnet, also $\varrho = \sqrt{(x' - l)^2 + y'^2 + z'^2}$ ist. Der Ausdruck ist kein genauer Differentialquotient nach $t$, und darin spricht

sich die Thatsache aus, dass die Wirkung der Ladung $E'$ nicht blos von der Quantität von $E'$ abhängt, sondern auch von dem Wege, auf dem $E'$ zu- oder abgeleitet wird. Durch passende Wahl dieses Weges können wir $\mathfrak{M}_c$ zu Null machen.

Nach Riemann ist das entsprechende Moment:

$$\mathfrak{M}_r = \mathfrak{M}_c - lkdE'ia^2\pi \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{z'}{\varrho^3}\right).$$

Nach Weber ist es:

$$\mathfrak{M}_w = \mathfrak{M}_c + kdE'ia^2\pi \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{x'y'}{\varrho^3}\right).$$

Machen wir also $\mathfrak{M}_c$ zu Null, so bleibt nach Riemann und nach Weber je ein Rest übrig, dessen Betrag für die ganze Ladung $E'$ ist:

$$\text{nach Riemann} \quad -lkia^2\pi \frac{\partial}{\partial t}\int \frac{z'}{\varrho^3} dE',$$

$$\text{nach Weber} \quad kia^2\pi \frac{\partial}{\partial t}\int \frac{x'y'}{\varrho^3} dE'.$$

Die Integration dieser Ausdrücke liefert ungünstige Ergebnisse. Fällt die Axe des Magnets in einen horizontalen Durchmesser der Kugel, so werden beide Integrale zu Null. Durch excentrische Aufhängung kann man ihnen einen endlichen Werth ertheilen. Legt man z. B. den Mittelpunkt der Kugel an die Stelle $z = \zeta$, $x = y = 0$, so wird der Riemann'sche Stoss endlich, der Weber'sche Null. Aber z. B. für $\zeta = 0{,}9\,b$, wo $b$ der Kugelradius und für einen Magnet von der Länge $^1/_5\,b$ erhält man einen Riemann'schen Stoss, der etwa 200 mal schwächer ist, als der in Gl. (23) bezifferte. Infolge dessen halte ich Versuche mit horizontal hängenden Magneten für vorläufig aussichtslos; man wird es beim vertical suspendirten Magnet bewenden lassen müssen.

§ 3. Inductorische Wirkungen freier Electricität auf einen Stromkreis. — Bewegt sich eine Ladung $E'$ in der Nähe eines Stromkreises $s$ so, dass die Potentialfunction in $s$ sich ändert, so entsteht nach dem blossen electrostatischen Gesetz eine Strömung in $s$. Bewegt sich $E'$ periodisch, so wird diese Strömung ebenfalls periodisch,

verunreinigt also die periodischen electrodynamischen Inductionswirkungen, welche etwa aus der Bewegung von $E'$ hervorgehen. Dasselbe gilt für einen einmaligen Stoss, den wir durch einmalige Bewegung von $E'$ hervorbringen können. Um also zuverlässige Versuche zu bekommen, werden wir von vorn herein die Frage so stellen: Lässt sich durch continuirliche periodische Bewegung einer Ladung $E'$ in der Nähe eines Stromkreises $s$ in diesem Stromkreis eine nicht periodische, sondern stationäre Induction erzeugen? Es wird sich herausstellen, dass diese Frage für eins der Grundgesetze zu bejahen ist. Einen sehr schwachen stationären Strom, der von $s$ ausgeht, können wir aber nicht wohl anders als mit einem feinen Spiegelgalvanometer beobachten. Ist dann $s$ in Bewegung, so treten in der Leitung Gleitstellen auf; die aber erzeugen thermoelectrische Ströme von verhältnissmässig bedeutender Stärke und von grosser Unregelmässigkeit. Um solche zu vermeiden, wird man $s$ in Ruhe halten müssen; wir setzen voraus, dass dies geschehen sei, und betrachten zunächst den Unterschied zwischen den Gesetzen von Weber und von Clausius.

Die Ladung $E'_1$ sei die Gleichgewichtsladung eines Rotationskörpers $K'$, der sich schnell um seine Axe dreht. Auf der Oberfläche von $s$ erzeugt derselbe im allgemeinen eine Influenzladung $E'_2$, und $E'_1 + E'_2$ ist die ganze Ladung, welche wir oben mit $E'$ bezeichneten. Bei der vorausgesetzten Art der Bewegung von $E'_1$ ist aber $E'_2$ constant und in Ruhe; folglich kann für die electrodynamische Rechnung $E'_2$ einfach bei Seite gelassen werden. Für die schematische Rechnung ersetzen wir nun den Rotationskörper durch einen linearen Ring $s'$, der sich in seiner Ebene um seinen Mittelpunkt dreht, und der mit Electricität von der constanten Längendichtigkeit $\sigma'$ belegt ist. Der Stromkreis $s$ enthalte keine electromotorische Kraft; dann ist nach dem Clausius'schen Gesetz die Wirkung des bewegten Punktes $e'$ auf eine an der Stelle $ds$ ruhende Electricitätseinheit:

$$(32) \qquad X_c = e' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[ -1 + k \sum \frac{dx'}{dt} \frac{dx}{dt} \right] - k \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right\}.$$

Von den drei Gliedern dieses Ausdrucks wird das erste in bekannter Weise durch die Influenzladung von $s$ aufgehoben; das zweite verschwindet wegen $dx/dt = 0$; das dritte ist ein genauer Differentialcoëfficient nach $t$, deshalb verschwindet sein Mittelwerth, wenn $e'$ sich periodisch bewegt. Folglich liefert das Clausius'sche Gesetz in unserem Fall überhaupt keine Wirkung.

Aus dem Weber'schen Gesetz lassen wir das electrostatische Glied sofort weg, weil es eben so, wie beim Clausius'schen, aufgehoben wird; dann bleibt:

$$X_w = -e'k\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{r}\left[\tfrac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 - r\frac{d^2r}{dt^2}\right]. \tag{33}$$

Multiplicirt man dies mit $(\partial x/\partial s)\,ds$ und summirt über die drei Axenrichtungen, so kommt für die electromotorische Kraft in $ds$:

$$\mathfrak{S} = -e'k\frac{\partial}{\partial s}\frac{1}{r}\left[\tfrac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 - r\frac{d^2r}{dt^2}\right]ds. \tag{34}$$

An Stelle von $e'$ setzen wir nun die Ladung $\sigma' ds$ eines Elementes von dem oben besprochenen Ringe. Das Centrum des Ringes liege im Anfangspunkt, er selbst liege in der $xy$-Ebene, und ein zum Element $ds'$ gezogener Radius $a'$ mache mit der $x$-Axe den Winkel $\vartheta'$; dabei drehe sich der Ring mit constanter Winkelgeschwindigkeit $d\vartheta'/dt$. Dann ist zunächst:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial \vartheta'}\cdot\frac{d\vartheta'}{dt}, \qquad \frac{d^2r}{dt^2} = \frac{\partial^2 r}{\partial \vartheta'^2}\cdot\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2.$$

$$\mathfrak{S} = -\sigma' k\,ds\,ds'\frac{\partial}{\partial s}\frac{1}{r}\left[\tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial r}{\partial \vartheta'}\right)^2 - r\frac{\partial^2 r}{\partial \vartheta'^2}\right]\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2. \tag{35}$$

Setzen wir: $x = g\cos\vartheta, \quad y = g\sin\vartheta,$

so wird: $r = \sqrt{g^2 + z^2 + a'^2 - 2a'g\cos(\vartheta' - \vartheta)},$

$$\frac{\partial r}{\partial \vartheta'} = \frac{a'g\sin(\vartheta' - \vartheta)}{r},$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial \vartheta'^2} = \frac{r^2 a'g\cos(\vartheta' - \vartheta) - a'^2 g^2 \sin^2(\vartheta' - \vartheta)}{r^3}$$

und damit:

$$(36)\quad -\mathfrak{F} = ka'\sigma' ds \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\left[\tfrac{3}{2}\frac{a'^2 g^2 \sin^2(\vartheta'-\vartheta)}{r^2} - a'g\cos(\vartheta'-\vartheta)\right]\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 d\vartheta'.$$

Hierin ist:

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} = -\frac{1}{r^3}\sum(x-x')\frac{\partial x}{\partial s} = -\frac{1}{r^3}\sum x\frac{\partial x}{\partial s} + \frac{1}{r^3}\sum x'\frac{\partial x}{\partial s},$$

$$\sum x'\frac{\partial x}{\partial s} = a'\cos\vartheta'\frac{\partial x}{\partial s} + a'\sin\vartheta'\frac{\partial y}{\partial s},$$

$$\frac{\partial x}{\partial s} = \cos\vartheta\frac{\partial g}{\partial s} - g\sin\vartheta\frac{\partial\vartheta}{\partial s},$$

$$\frac{\partial y}{\partial s} = \sin\vartheta\frac{\partial g}{\partial s} + g\cos\vartheta\frac{\partial\vartheta}{\partial s},$$

$$\sum x'\frac{\partial x}{\partial s} = a'\frac{\partial g}{\partial s}\cos(\vartheta'-\vartheta) + a'g\frac{\partial\vartheta}{\partial s}\sin(\vartheta'-\vartheta).$$

Man sieht nun sofort, dass $\sin(\vartheta'-\vartheta)$, wenn es mit der eckigen Klammer in Gl. (36) multiplicirt wird, lauter Glieder ergibt, die bei der Integration über $\vartheta'$ verschwinden; es kann also ohne weiteres:

$$\sum x'\frac{\partial x}{\partial s} \text{ gleichbedeutend mit } a'\frac{\partial g}{\partial s}\cos(\vartheta'-\vartheta)$$

gesetzt werden. Schreibt man nun noch abkürzend $l\,dl/ds$ für $\Sigma x(\partial x/\partial s)$, so lautet Gl. (36) nunmehr:

$$(37)\quad \begin{cases} -\mathfrak{F} = ka'\sigma'\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 ds\frac{1}{r^3}\left[-l\frac{dl}{ds} + a'\frac{\partial g}{\partial s}\cos(\vartheta'-\vartheta)\right]. \\ \qquad \left[\tfrac{3}{2}\frac{a'^2 g^2\sin^2(\vartheta'-\vartheta)}{r^2} - a'g\cos(\vartheta'-\vartheta)\right]d\vartheta'. \end{cases}$$

Dies integriren wir über $\vartheta'$ von 0 bis $2\pi$. Da der Ring beim Drehen stationäre Electricitätsvertheilung hat, ist das Resultat der ersten Integration die stationäre Induction von $E'$ auf $ds$. Die Integration durch Theile reducirt den vorstehenden Ausdruck zunächst auf:

$$(38)\quad \begin{cases} -\mathfrak{S} = \tfrac{1}{2}a'^2 g\sigma' k\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 ds\left\{l\frac{dl}{ds}\int\frac{\cos(\vartheta'-\vartheta)}{r^3}\,d\vartheta'\right. \\ \qquad \left. - a'\frac{dg}{ds}\int\frac{d\vartheta'}{r^3}\right\}. \end{cases}$$

Da nun $l(dl/ds)$ vom Integrationsbuchstaben $\vartheta'$ unabhängig ist, kann man $l(dl/ds)$ unter das erste Integralzeichen

nehmen; so erhält man ein Integral, welches wir mit $P$ bezeichnen wollen:

$$P = \int l \frac{dl}{ds} \frac{\cos(\vartheta' - \vartheta)}{r^3} d\vartheta'.$$

Nun ist:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\frac{1}{r}\cos(\vartheta' - \vartheta)\right] = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\cos(\vartheta' - \vartheta) + \frac{1}{r}\frac{d\vartheta}{ds}\sin(\vartheta' - \vartheta),$$

$$r = \sqrt{l^2 + a'^2 - 2a'g\cos(\vartheta' - \vartheta)},$$

$$\frac{\partial r}{\partial s} = \frac{l\frac{\partial l}{\partial s} - a'\frac{\partial g}{\partial s}\cos(\vartheta' - \vartheta) - a'g\frac{\partial \vartheta}{\partial s}\sin(\vartheta' - \vartheta)}{r}$$

Damit wird:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\frac{1}{r}\cos(\vartheta' - \vartheta)\right] = -\frac{l}{r^3}\frac{dl}{ds}\cos(\vartheta' - \vartheta) + \frac{a'}{r^3}\frac{\partial g}{\partial s}\cos^2(\vartheta' - \vartheta)$$
$$+ \frac{a'g}{r^3}\frac{\partial \vartheta}{\partial s}\sin(\vartheta' - \vartheta)\cos(\vartheta' - \vartheta)$$
$$+ \frac{1}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial s}\sin(\vartheta' - \vartheta).$$

Denkt man sich beiderseits mit $d\vartheta'$ multiplicirt und integrirt, so ist der erste Posten rechts identisch mit $-P$. Also folgt:

$$P = \int d\vartheta' \left\{\frac{a'}{r^3}\frac{dg}{ds}\cos^2(\vartheta' - \vartheta) + \frac{a'g}{r^3}\frac{d\vartheta'}{ds}\sin(\vartheta' - \vartheta)\cos(\vartheta' - \vartheta)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{r}\frac{d\vartheta}{ds}\sin(\vartheta' - \vartheta) - \frac{\partial}{\partial s}\left[\frac{1}{r}\cos(\vartheta' - \vartheta)\right]\right\}.$$

Hier verschwinden nun aber beim Integriren die beiden Posten, welche $\sin(\vartheta' - \vartheta)$ enthalten, und das letzte Glied kann gleichfalls weggelassen werden, weil es ein genauer Differentialcoëfficient nach $s$ ist und infolge dessen bei der späteren Integration über $ds$ verschwindet. Also ist:

$P$ gleichbedeutend mit $\int a' \frac{\partial g}{\partial s}\frac{\cos^2(\vartheta' - \vartheta)}{r^3} d\vartheta'$.

Führt man dies in Gl. (38) ein, so erhält man die vereinfachte Form:

$$(39) \qquad \mathfrak{S} = \tfrac{1}{2} k\sigma' a'^3 g \frac{\partial g}{\partial s}\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 ds \int \frac{\sin^2(\vartheta' - \vartheta)}{r^3} d\vartheta',$$

und dies liefert bei der Integration durch Reihen:

$$(40)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{S} &= \tfrac{1}{2}\pi k a'^3 \sigma' g \frac{\partial g}{\partial s}\left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 ds \Big\{ \frac{1}{\sqrt{l^2+a'^2}^3} + \frac{15}{8}\frac{a'^2 g^2}{\sqrt{l^2+a'^2}^7} \\ &\quad + \frac{315}{64}\frac{a'^4 g^4}{\sqrt{l^2+a'^2}^{11}} - \dots . \end{aligned} \right.$$

$$\text{wo } l^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$g\frac{\partial g}{\partial s} = x\frac{\partial x}{\partial s} + y\frac{\partial y}{\partial s}$$

ist. Diesen Ausdruck integriren wir nun weiter für einen kreisförmigen Leiter $s$ vom Radius $a$. Da die $x$- und $y$-Richtung für unser Problem ganz gleichwerthig sind, können wir, ohne die Allgemeinheit des Verfahrens zu beeinträchtigen, den Mittelpunkt von $s$ in die $xz$-Ebene verlegen. Dort geben wir dem Stromkreis $s$ drei ausgezeichnete Lagen:

1) Erste Lage: $s$ liege parallel der $xy$-Ebene. Dann lieferte die Integration den Werth Null für $\mathfrak{S}$.

2) Zweite Lage: $s$ liege parallel der $yz$-Ebene. Das Resultat ist dasselbe.

3) Dritte Lage: $s$ liegt in der $xz$-Ebene. Der Radiusvector vom Anfangspunkt zum Mittelpunkt von $s$ heisse $p$ und mache mit der $x$-Axe den Winkel $\omega$. Der vom Kreismittelpunkt nach $ds$ gezogene Radius $a$ mache mit der $x$-Axe den Winkel $\varphi$. Dann ist:

$$x = p\cos\omega + a\cos\varphi, \qquad y = 0, \qquad z = p\sin\omega + a\sin\varphi,$$

$$\sqrt{x^2+y^2+z^2+a'^2} = \sqrt{a'^2+a^2+p^2+2ap\cos(\varphi-\omega)},$$

$$x\frac{\partial x}{\partial s} + y\frac{\partial y}{\partial s} = -(p\cos\omega + a\cos\varphi)\sin\varphi,$$

oder, wenn man $\varphi = (\varphi-\omega)+\omega$ setzt:

$$x\frac{dx}{ds} + y\frac{dy}{ds} = -\{p\cos\omega + a[\cos\omega\cos(\varphi-\omega) - \sin\omega\sin(\varphi-\omega)]\}$$
$$\cdot[\cos\omega\sin(\varphi-\omega) + \sin\omega\cos(\varphi-\omega)].$$

Entsprechend ist zu setzen:

$$g^2 = x^2 = (p\cos\omega + a\cos\varphi)^2$$
$$= \{p\cos\omega + a[\cos\omega\cos(\varphi-\omega) - \sin\omega\sin(\varphi-\omega)]\}$$

u. s. w.

Nach Einführung dieser Werthe ergibt die Integration

von (40) die folgende Doppelreihe, in welcher zur Abkürzung $\sqrt{a'^2 + a^2 + p^2} = D$ gesetzt und hinter dem Strich $\cos^2\omega = \frac{1}{2}$ genommen ist.

$$\mathfrak{S} = -\tfrac{1}{2}\pi k\sigma' a'^3 \left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 \cos\omega \sin\omega \,.\, \pi a^2 p^2 .$$

$$\left| \begin{array}{l} \dfrac{3}{D^5} \\ + \dfrac{15}{8}\dfrac{a^2}{D^7} + \dfrac{7}{D^9}\left(\dfrac{15}{16}p^2a'^2 - \dfrac{45}{32}a^2a'^2\right. \\ + \dfrac{105}{8}\dfrac{a^2p^2}{D^9} - \dfrac{315}{32\,D^{11}}\left(a'^4p^2 - \tfrac{9}{2}a'^4a^2 - \tfrac{1}{2}\dfrac{a'^4a^4}{p^2} + \tfrac{9}{2}a'^2a^2p^2 + \tfrac{3}{4}a'^2a^4\right) \\ + \dfrac{315}{64}\dfrac{a^4p^2}{D^{11}} \quad \vdots \quad \vdots \\ \quad \cdot \\ \quad \cdot \end{array} \right.$$

Die Glieder bis zum Nenner $D^{11}$ sind sämmtlich hier aufgezählt; ihre Convergenz ist leicht nachzuweisen.

$\sigma'$ lässt Accumulation zu; der Versuch wäre also, was den rotirenden Ring angeht, so einzurichten, wie der Versuch von Rowland.[1]) Die Anwesenheit des Factors $\cos\omega \sin\omega$ zeigt, dass das Maximum der Wirkung nahe bei $\omega = 45^0$ liegt. Statt des einen Stromkreises $s$ kann ein Multiplicator angewendet werden. Da indess der Widerstand von $s$ mit der Länge des angewandten Drahtes wächst, hat sowohl die Multiplication, wie die Vergrösserung von $a$ nur beschränkten Werth, insofern sie nämlich das Verhältniss des wesentlichen Widerstandes (Stromkreis $s$) zum unwesentlichen (Galvanometer) hinauftreibt. Wir wollen beispielsweise $a = \frac{3}{4}a'$ setzen. $p$ kann dann wegen $\omega = 45^0$ nicht kleiner als $(3\sqrt{2}/4)a'$ werden. Setzen wir $p = a'\sqrt{\frac{9}{16}}$, so erhalten wir $\sqrt{a'^2 + a^2 + p^2} = 2a'$. Damit wird für $\cos\omega \sin\omega = \frac{1}{2}$:

$$\mathfrak{S} = 0{,}039\,\pi^2 k\sigma' a'^2 \left(\frac{d\vartheta'}{dt}\right)^2 .$$

Es kommt hiernach in erster Linie auf hohe Dimensionen von $a'$ und grosse Drehungsgeschwindigkeit an. Bei sehr solid gebauter Rotationsmaschine mag man $\sigma'$ etwa $= 100$, $a' = 30$, $d\vartheta'/dt = 600\,\pi$ setzen können, erhält dann also:

1) Rowland — v. Helmholtz, Pogg. Ann. 158. p. 487. 1876.

$$\begin{aligned}\mathfrak{S} &= 0{,}039\ \pi^4 \cdot \tfrac{1}{3} 10^{-20} . 100 . 900 . 360\,000 \\ &= 14 . 10^{-11} \text{ in C.-G.-S.} \\ &= 4 . 10^{-8} \text{ Volt.}\end{aligned}$$

Glücklicher Weise sind die Fehlerquellen des Versuches sehr gering: Uebergang zerstreuter Electricität auf $s$ kann durch Ableitung zur Erde unschädlich gemacht werden; der minimale Inductionsstrom, den eine Variation des Erdmagnetismus in $s$ erzeugt, verschwindet, wenn man die $xz$-Ebene in den magnetischen Meridian fallen lässt. So mag die vorstehende Grösse mit den feinsten Mitteln wahrnehmbar werden.

Das Vorzeichen bedeutet, dass der Strom auf der von der $z$-Axe abgewandten Seite von $s$ von der $z$- zur $x$-Axe hinfliesst, wenn $\sigma'$ positiv ist, und die Drehung von der $x$- zur $y$-Axe sie erfolgt.

Wir wenden uns nun zum Riemann'schen Gesetz. Nach Clausius[1]) wird der Unterschied zwischen dem Riemann'schen und dem Clausius'schen Gesetze für die Wirkung eines bewegten $e'$ auf eine in $x, y, z$ ruhende Electricitätseinheit ausgedrückt durch:

$$(41) \qquad X_r - X_c = -\tfrac{1}{2} k e' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \left(\frac{dx'}{dt}\right)^2 \quad \text{für} \quad \frac{dx}{dt} = 0.$$

Danach wird die electromotorische Kraft unseres Falles für das Riemann'sche Gesetz ganz einfach:

$$(42) \qquad \mathfrak{s} = -\tfrac{1}{2} k e' \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial s} ds \sum \left(\frac{dx'}{dt}\right)^2$$

und, wenn man das zuerst über $ds$ integrirt, sieht man sofort, dass die Induction auf den ganzen Stromkreis $s$ gleich Null ist. Das Riemann'sche Gesetz steht also in unserem Falle auf der Seite des Clausius'schen.

§ 4. Electrostatische Wirkungen bewegter Ströme. Zunächst soll vorausgesetzt werden, der Strom, um den es sich handelt, sei ein gewöhnlicher galvanischer Strom. Um

1) Clausius, l. c. § 4. nicht numerirte Gleichung. p. 613 oben.

die ziemlich verwickelte Untersuchung auf mässige Dimensionen zurückzuführen, setzen wir ferner von vornherein voraus, der untersuchte Strom $s'$ sei kreisförmig, und betrachten zwei Grenzfälle seiner Bewegung: a) er drehe sich um einen seiner Durchmesser, b) er drehe sich in seiner Ebene um eine senkrecht zu dieser Ebene stehende Axe.

§ $4_a$. Kreis $s'$, der sich um seinen Durchmesser dreht. Jeder anderen Untersuchung muss die Erörterung der Frage vorangehen: Wie wirkt der bewegte Strom $s'$ auf seinen eigenen Träger? Denn aus der Einwirkung des Stromes auf seinen eigenen Körper kann möglicher Weise eine electrostatische Ladung des letzteren hervorgehen, die nicht ohne nähere Erörterung vernachlässigt werden darf. Man sieht nun sofort, dass die Wirkung des Stromes auf seinen eigenen Leiter während der Bewegung nicht direct von dem Winkel $\vartheta'$ abhängen kann, den der Strom zur Zeit $t$ mit einer festen, durch die Drehungsaxe gelegten Ebene macht, sondern nur von $d\vartheta'/dt$. Wir können also diesen Theil der Untersuchung dadurch vereinfachen, dass wir den Strom in dem Augenblicke betrachten, wo er gerade eine für die Rechnung bequeme Lage hat.

$\alpha$) Weber's Gesetz. Ohne alle Rechnung sieht man, dass $s'$ sich gegen einen seiner eigenen Punkte gerade so verhält, als ob $s'$ in Ruhe wäre, d. h. wenn der in $s'$ fliessende Strom $i'$ constant ist (und $c' = c_1'$), so wirkt er überhaupt nicht auf seinen eigenen Leiter. Ist aber $i'$ veränderlich, so besteht allerdings eine solche Wirkung. Das Glied des Weber'schen Gesetzes, in welchem $\partial i'/\partial t$ auftritt, lautet für die Wirkung des Elementes $ds'$ auf einen electrischen Punkt $\varepsilon$ (der mit dem Stromkreise fest verbundene Punkt soll überall $\varepsilon$ heissen).

$$\xi = k\,\varepsilon\,ds'\,\frac{\partial i'}{\partial t}\cdot\frac{1}{r}\,\frac{\partial x'}{\partial s'}, \tag{43}$$

und dieses Glied ist in allen drei Grundgesetzen dasselbe; die hier anzustellende Rechnung gilt also gleichzeitig für die beiden folgenden Erörterungen unter $\beta$) und $\gamma$) mit.

Der Mittelpunkt von $s'$ liege im Coordinatenanfang, sein Radius sei wieder $a'$, $s'$ falle in die $xz$-Ebene, der vom Mittel-

punkte nach $ds'$ gezogene Radius mache mit der $x$-Axe den Winkel $\varphi'$, und $\varepsilon$ habe die Coordinaten $x, y, z$, wo $x = b\cos\varphi$, $z = b\sin\varphi$ gesetzt werde. Dann ist:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2 + a'^2 - 2a'b\cos(\varphi' - \varphi)},$$

$$\xi = k\varepsilon ds' \frac{\partial i'}{\partial t} \cdot \frac{-\sin\varphi'}{r}, \qquad \eta = 0, \qquad \zeta = k\varepsilon ds' \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{\cos\varphi'}{r}.$$

Drückt man $\varphi'$ durch $(\varphi' - \varphi) + \varphi$ aus, so wird nach Weglassung der Glieder, welche $\sin(\varphi' - \varphi)$ im Zähler haben, wenn wir gleich die Integrale hinschreiben:

$$\int \xi = -k\varepsilon \frac{di'}{dt} \sin\varphi \int \frac{\cos(\varphi' - \varphi)}{r} d\varphi', \qquad \int \eta = 0,$$

$$\int \zeta = k\varepsilon \frac{di'}{dt} \cos\varphi \int \frac{\cos(\varphi' - \varphi)}{r} d\varphi'.$$

Aus der gewöhnlichen Anziehungstheorie ist bekannt, dass wir $\varepsilon$ in den Stromkreis $s'$ hineinrücken lassen können, ohne dass der Integrand in diesen Integralen unendlich wird. Thun wir das aber, so fällt mit derselben Genauigkeit, womit wir $s'$ überhaupt abkürzend als linear behandeln, $\varphi$ mit dem $\varphi'$ der Stelle von $\varepsilon$ zusammen. Dann folgt:

$$\frac{\xi}{\zeta} = \frac{-\sin\varphi_\varepsilon'}{\cos\varphi_\varepsilon'} = \frac{\partial x'}{\partial s_\varepsilon'} : \frac{\partial z'}{\partial s_\varepsilon'}.$$

Die Kraft, deren Componenten $\int\xi$ und $\int\zeta$ sind, fällt also dann in die Richtung, welche $ds'$ an der Stelle von $\varepsilon$ hat; d. h. der Strom übt auf sich selbst nicht eine ladende, sondern eine inductorische Kraft aus. Die aber hat für unseren Zweck kein Interesse, und wir vernachlässigen sie, da sie nirgendwo im Folgenden eine Rolle spielen kann.

$\beta$) Clausius' Gesetz. Der Kreis $s'$ drehe sich um die $z$-Axe. Wir betrachten ihn in dem Augenblicke, wo er in die $xz$-Ebene fällt; $d\vartheta'/dt$ sei seine Winkelgeschwindigkeit, das übrige wie ad $\alpha$). Nach dem Clausius'schen Gesetz[1]) ist dann für constantes $i'$ die Wirkung von $ds$ auf $\varepsilon$:

$$(44) \qquad X = k\varepsilon i' ds' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) \right\}.$$

1) Clausius, l. c. Gl. (5). p. 612.

Unter $\varepsilon$ denken wir uns nun einen Punkt, der fest mit $s'$ verbunden ist, also mit $s'$ rotirt. Dann ist $\partial r/\partial t=0$. Ferner:

$$\frac{dx}{dt} = -\,b\sin\vartheta\frac{d\vartheta'}{dt}, \qquad \frac{dy}{dt} = b\cos\vartheta\frac{d\vartheta'}{dt}, \qquad \frac{dz}{dt} = 0.$$

wenn $\vartheta$ den Winkel bezeichnet, welchen die durch $b$ und die $z$-Axe gelegte Ebene mit der $xz$-Ebene macht. Endlich findet man leicht, dass für die gegebene Stellung von $s'$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial y'}{\partial s'}\right) = -\cos\varphi\frac{d\vartheta'}{dt}, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) = 0.$$

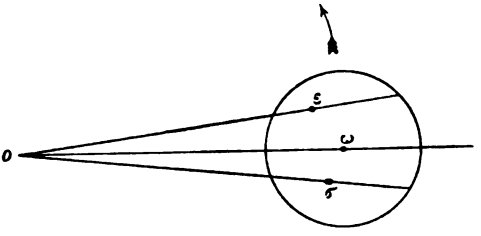
Damit wird:

$$(45)\quad \begin{cases} X = k\,i'\,\varepsilon\dfrac{d\vartheta'}{dt}\,ds'\,.\,b\sin\vartheta\sin\varphi'\dfrac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}, \\ Y = k\,i'\,\varepsilon\dfrac{d\vartheta'}{dt}\,ds'\,.\left[b\sin\vartheta\sin\varphi'\dfrac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} + \dfrac{\cos\varphi'}{r}\right], \\ Z = k\,i'\,\varepsilon\dfrac{d\vartheta'}{dt}\,ds'\,.\,b\sin\vartheta\sin\varphi'\dfrac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}. \end{cases}$$

Die Gesammtkraft von $ds'$ auf $\varepsilon$ zerfällt hiernach in zwei Componenten, von denen die eine nach $r$, die andere nach $y$ gerichtet ist. Diese Kräfte erzeugen im stromführenden Drahte eine electrostatische Spannung, der eine irgendwie vertheilte electrostatische Ladung das Gleichgewicht halten muss. Die genaue Berechnung dieser Ladung wird etwas umständlich dadurch, dass es bei ihr nicht mehr gestattet ist, $s'$ als linear zu betrachten. Indessen, wir bedürfen derselben nicht, sondern können das Erforderliche durch eine vereinfachte Betrachtung erfahren. Wir stellen uns den Draht $s'$ als homogen und cylindrisch vor. Wir betrachten einen Querschnitt, in dem $\varepsilon$ liegt. Dieser Querschnitt schneidet irgend einen Stromfaden von $s'$ in einer unendlich kleinen Schnittfläche, die $\sigma$ heisse. Ist dann 0 der Mittelpunkt der Coordinaten, so ist $\measuredangle\,\varepsilon\,0\,\sigma$ der Winkel $\vartheta$ der Gl. (45). Es sei etwa:

$$i'\,\varepsilon\frac{d\vartheta'}{dt}\int\sin\varphi'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\,ds' > 0$$

und wir betrachten nun zunächst den nach $r$ gerichteten Antheil der Kräfte (45). Dieser ist positiv, also Abstossung, wenn sin $\vartheta$ positiv ist; $\varepsilon$ wird also abgestossen von allen Stromfäden, die bei der Bewegung hinter $\varepsilon$ liegen, d. i. von allen, die hinter der geraden Linie $0\varepsilon$ vorhanden sind, angezogen von allen, die vor dieser geraden Linie liegen. Daraus folgt: Zwei Punkte $\varepsilon$, die symmetrisch zu der Centrale $0\omega$ (siehe Fig.) liegen, erleiden identische Kräfte.




Soll nun eine Ladung des Drahtes diesen Kräften das Gleichgewicht halten, so muss sie offenbar vor (in der Figur über) $0\omega$ negativ, hinter $0\omega$ positiv, abgesehen vom Vorzeichen aber symmetrisch gegen $0\omega$ sein.

Analog findet sich, dass die Kraft $Y = ki'\varepsilon(d\vartheta'/dt)ds'.(\cos\varphi'/r)$ der Gl. (45) nur durch eine Ladung äquilibrirt werden kann, welche durch $0\omega$ in zwei entgegengesetzt gleiche Hälften getheilt wird. Die Gesammtladung des Ringes $s'$ ist also polar nach der Richtung $y$ und abgesehen vom Vorzeichen symmetrisch gegen $0\omega$. Ihre Gesammtquantität ist daher Null. Ausserdem ist diese Ladung offenbar identisch für je zwei Querschnitte, die entgegengesetzt gleiches $\varphi'$ haben. Das genügt zur späteren Anwendung.

$\gamma$) Riemann's Gesetz. Nach § 2 ist in der Wirkung von $ds'$ auf $\varepsilon$ das Glied mit dem Factor $c' - c_1'$, welches in der Formel für geschlossene Ströme noch übrig bleibt, fortzulassen, weil es durch Selbstladung neutralisirt ist. Dann drückt sich der Unterschied zwischen dem Riemann'schen und dem Clausius'schen Gesetze nach Clausius[1]) aus durch:

$$\xi = -ki'\varepsilon\,ds.\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{\partial x'}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}. \tag{46}$$

Bei unserer Coordinatenwahl ist:

1) Clausius, l. c. Gl. (6). p. 614.

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = 0, \qquad \frac{\partial y'}{\partial t} = a' \cos\varphi' \frac{d\vartheta'}{dt}, \qquad \frac{\partial z'}{\partial t} = 0,$$

$$\frac{\partial x'}{\partial s'} = -\sin\varphi', \quad \frac{\partial y'}{\partial s'} = 0, \quad \frac{\partial z'}{\partial s'} = \cos\varphi'.$$

Also: $\xi = 0.$

Das Riemann'sche Gesetz unterscheidet sich, was die Wirkung des um seinen Durchmesser gedrehten Stromes auf seinen Träger angeht, nicht vom Clausius'schen.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass die Clausius-Riemann'sche Stromladung sich nicht mit dem Electrometer nachweisen lässt, selbst wenn sie nicht bei dünnem Draht $s'$ sehr klein wäre. Wir müssen also die Wirkung des gedrehten Kreises $s'$ auf ein ausserhalb des Kreises frei bewegliches Electricitätstheilchen $e$ untersuchen und auf Grund dessen fragen, wie der bewegte Stromkreis $s'$ auf ein Electroskop wirkt, welches man ihm gegenüberstellt. Ein für diesen Zweck geeignetes Electroskop ist bis jetzt nicht ausgearbeitet. Ich habe daher, um den nöthigen Anhalt für die Untersuchung zu bekommen, ein solches Instrument vorläufig construirt. Dasselbe besteht ganz einfach aus einer fein suspendirten Franklin'schen Tafel von Schellack. Durch Ausgiessen von Schellack auf eine angehauchte Marmorplatte und rasches Plattdrücken des Kuchens mit einer dicken Glasplatte kann man leicht millimeterdicke Schellacktafeln herstellen, die sich, so lange sie noch warm sind, mit der Scheere schneiden lassen. Eine solche Platte lege man mit der einen Fläche auf eine abgeleitete Quecksilberkuppe und führe der anderen mit einem Drahtpinselchen Electricität zu; dann ladet sie sich sehr stark und ziemlich gleichmässig. Vermeidet man das Ueberschlagen von Funken über den Rand, so nimmt ihre Ladung nur langsam ab; in trockener Luft sank sie bei einem Versuch in vier Stunden auf die Hälfte. Die Plattenform wurde gewählt, weil ein polarer Körper von dieser Gestalt in seiner Umgebung die geringste Influenz hervorruft. Ein einzelner Coconfaden liefert keine hinreichend stabile Suspension; ich nahm also eine kreisförmige Platte von 4 cm Durchmesser und hängte sie an einer Bifilarsuspension aus zwei Coconfäden auf, nach-

dem ich unter der Platte einen Spiegel angebracht hatte. Das Directionsmoment $\tau$ der nicht geladenen Suspension betrug 0,08 $cm^2 g sec^{-2}$. Beim ersten Einbringen der Tafel in ihre (cylindrische) Schutzhülle nimmt dieselbe in der Regel hartnäckig eine bestimmte Stellung ein, offenbar infolge der Influenzwirkungen, welche besonders durch Unregelmässigkeiten der Ladung hervorgebracht werden. Stellt man aber die Schutzhülle so, dass die Tafel genau in ihrer Axe hängt, so folgt die Tafel sehr bald den Drehungen des Suspensionskopfes, und man hat nur das Ablaufen der elastischen Nachwirkung abzuwarten. Nach einer Stunde ist sie hinreichend stabil und immer noch stark geladen. Offenbar kann man der Tafel, wenn sie die Dicke $2l$ hat, in erster Annäherung ein electrisches Moment $2lE$ zuschreiben. Wirkt eine kleine Kraft auf ein electrisches Theilchen $e$, das sich im Mittelpunkt der Tafel befindet, horizontal in der Richtung des Durchmessers mit der Kraft $e\chi$, so erzeugt sie an der Tafel das Moment $2lE.\chi$. Ist die Kraft dauernd und sehr klein, so entsteht der Winkelausschlag $(2lE/\tau)\chi$. Den erreichbaren Werth von $2lE/\tau$ konnte ich nur unter besonders ungünstigen Umständen bestimmen. Für feinere Versuche sollte man ihn dadurch controliren, dass man die Tafel ruhig in ihrer Schutzhülle hängen lässt und von aussen einen kräftigen Magnet heranbringt; derselbe liefert einen Inductionsstoss, welcher wahrnehmbar sein muss. Mir blieb nichts übrig, als eine kleine Messingkugel unter die Schutzhülle zu bringen, diese Messingkugel vermittelst eines sehr dünnen, isolirten Drahtes zu laden und das dadurch erzeugte Moment zu bestimmen. Durch die Einführung der Kugel wurde aber eine starke störende Influenz erzeugt, sodass ich meist viele Stunden warten musste, ehe ich messen konnte. Die Messingkugel hatte $^1/_2$ cm Radius und war 8 cm von der Mitte der Platte entfernt. Dabei ergaben die besseren Versuche einen Ausschlag von 1,3 Scalentheilen bei 2000 Scalentheilen Scalenabstand für jedes Daniell Kugelladung. Sonach war $2lE/\tau = 3{,}5$, und wenn ich im Folgenden $2lE/\tau = 20$ setze, so dürfte das für den höchsten erreichbaren Werth nicht zu hoch gegriffen sein. Schellack wird wohl

das beste Material sein, weil er eine hohe Dielectricitätsconstante mit guter Isolirung und kleinem Gewicht vereinigt.

Wir wenden uns nun zu der Behandlung der directen Einwirkung eines bewegten $ds'$ auf ein ausserhalb gelegenes $e$; dieses $e$ setzen wir als ruhend voraus, weil ja sonst keine feine Beobachtung möglich wäre. Ersetzen wir den Punkt $e$ durch das eben beschriebene Electroskop, so werden an diesem nur dauernde Kräfte bequem sichtbar werden, da 1) das ziemlich grosse Trägheitsmoment, 2) die lange Schwingungsdauer des Electroskops für die Beobachtung eines einzelnen Stosses ungünstig ist. Wir werden also von vorn herein die Frage so stellen: Lässt sich durch passende Einrichtung des Stromes $s'$ eine dauernde Wirkung von $s'$ auf $e$ erzielen? Und um die passende Einrichtung zu finden, müssen wir nun von vorn herein nicht mit den einzelnen Gesetzen, sondern mit ihren Unterschieden rechnen.

a) Riemann-Clausius. Das Riemann'sche Gesetz unterscheidet sich vom Clausius'schen durch den in Gl. (46) bezifferten Zusatz, wenn $e$ statt $\varepsilon$ geschrieben wird. Das $\xi$ der Gl. (46) ist, wie gezeigt wurde, für jede Stellung von $\varepsilon$ gleich Null, und da $\xi$ ausserdem nicht von der Bewegung von $\varepsilon$ abhängt, so ist es auch für jedes $e$ gleich Null. Für einen um seinen Durchmesser gedrehten Kreis unterscheidet sich das Riemann'sche Gesetz also überhaupt nicht vom Clausius'schen.

b) Weber-Clausius. $e$ hat die Coordinaten $x, y, z$. Ich bemerke vorgreifend, dass $e$ seinen vortheilhaftesten Platz in der $xy$ Ebene findet, und um die Darstellung abzukürzen, wollen wir diese Bedingung gleich von vorn herein einführen. Nun sind aber in der $xy$-Ebene alle Richtungen offenbar gleichwerthig, wir können also $e$, ohne der Allgemeinheit zu schaden, gleich in die $x$-Axe verlegen.

$ds'$ habe die Coordinaten:

$$x' = a' \cos\varphi' \cos\vartheta' \quad y' = a' \cos\varphi' \sin\vartheta' \quad z' = a' \sin\varphi',$$

wo $\vartheta'$ der Drehungswinkel ist und die Drehung um die $z$-Axe stattfindet. Bei geschlossenem $s'$ und für $c' = c_1'$

wird der Unterschied Weber'sche Wirkung minus Clausius'sche Wirkung nach Clausius[1]) ausgedrückt durch:

$$\mathfrak{x} = k e\, ds' \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i'}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right], \tag{47}$$

oder nach Ausführung der Differentiation $\partial/\partial x$:

$$\mathfrak{x} = k e i'\, ds' \left\{\frac{x'-x}{r^3}\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial x'}{\partial t}\right)\right\}.$$

Hierin ist nun $x = x$, $y = 0$, $z = 0$.

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = -a'\cos\varphi'\sin\vartheta'\frac{d\vartheta'}{dt};\quad \frac{\partial y'}{\partial t} = a'\cos\varphi'\cos\vartheta'\frac{d\vartheta'}{dt};\quad \frac{\partial z'}{\partial t} = 0;$$

$$\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t} = a'\frac{d\vartheta'}{dt}(-x\cos\varphi'\sin\vartheta').$$

$$\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t} = \frac{1}{a'}\frac{\partial}{\partial\varphi'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t} = x\sin\varphi'\sin\vartheta'\frac{d\vartheta'}{dt};$$

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial x'}{\partial t}\right) = \sin\varphi'\sin\vartheta'\frac{d\vartheta'}{dt};\quad \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial y'}{\partial t}\right) = -\sin\varphi'\cos\vartheta'\frac{d\vartheta'}{dt}.$$

Also:

$$\text{(48)}\quad \begin{cases} \mathfrak{x} = k e i'\frac{d\vartheta'}{dt}\cdot a'\, d\varphi'\left\{\frac{a'\cos\varphi'\cos\vartheta'-x}{r^3}x\sin\varphi'\sin\vartheta' + \frac{a'}{r}\sin\varphi'\sin\vartheta'\right\}, \\ \mathfrak{y} = k e i'\frac{d\vartheta'}{dt}\cdot a'\, d\varphi'\left\{\frac{a'\cos\varphi'\sin\vartheta'}{r^3}x\sin\varphi'\cos\vartheta' - \frac{a'}{r}\sin\varphi'\cos\vartheta'\right\}, \\ \mathfrak{z} = k e i'\frac{d\vartheta'}{dt}a'\, d\varphi'\cdot\frac{x a'}{r^3}\sin^2\varphi'\sin\vartheta'. \end{cases}$$

$$r = \sqrt{x^2 + a'^2 - 2x a'\cos\vartheta'\cos\varphi'}.$$

Aus dem Anblicke von $r$ ergibt sich, dass $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ bei der Integration über $\varphi'$ das Ergebniss Null liefern; $\mathfrak{z}$ dagegen gibt das Integral:

$$\mathfrak{Z} = k e i'\frac{d\vartheta'}{dt}a'^2 x\sin\vartheta'\int\frac{\sin^2\varphi'}{r^3}d\varphi'. \tag{49}$$

Die Rotationsaxe muss hiernach horizontal liegen und das Electroskop so aufgestellt werden, dass die Flächen der Schellacktafel der Rotationsaxe von $s'$ parallel sind. Ist nun

1) Clausius, l. c. Gl. (8). p. 618.

$T'$ die Umlaufszeit, so beobachten wir am Electroskop nicht die Momentanwerthe von $\mathfrak{Z}$, sondern den mittleren Werth $\bar{\mathfrak{Z}}$, wo:

$$\bar{\mathfrak{Z}} = k\,e\,a'^2\,x\,\frac{1}{T'}\int\int i'\sin\vartheta'\,\frac{\sin^2\varphi'}{r^3}\,d\varphi'\,d\vartheta', \tag{50}$$

und beide Integrationen von 0 bis $2\pi$ zu führen sind. Bei constantem $i'$ verschwindet das Doppelintegral offenbar. Wir erhalten also für die Möglichkeit einer Beobachtung die Bedingung: „$i'$ muss eine Function von $\vartheta'$ sein". Zur Erfüllung derselben haben wir zwei bequeme Mittel: 1) Wir lassen den leeren Stromkreis $s$ in einem starken, möglichst homogenen magnetischen Felde rotiren, wo dann bei passender Wahl der Polaritätsrichtung $i' = J\sin\vartheta'$ wird, wenn $J = \text{Const.}$ Das Instrument hierzu ist in Form des Weber'schen Inductionsinclinatoriums bereits gegeben. 2) Wir bringen an der Drehungsaxe einen Commutator an, mit dessen Hülfe $i' = +J$ von $\vartheta' = 0$ bis $\vartheta' = \pi$ und $i' = -J$ von $\vartheta' = \pi$ bis $\vartheta' = 2\pi$ gemacht wird.

Diesen zweiten Fall wollen wir jetzt völlig durchführen, und zwar interessirt uns bei der vorausgesetzten Aufhängung des Electroskopes einzig die $z$-Componente der auftretenden Kräfte. Auf diese beschränken wir uns also. Vorerst ist aber zu bedenken, dass Gl. (50) nur die Bedingung fixirt, unter der ein Unterschied betrachtet werden kann, aber keineswegs mit Sicherheit alles Beobachtbare angibt. Die Rechnung muss vielmehr wieder von vorn anfangen.

ξ) Clausius'sches Gesetz.[1]) Wegen $dx/dt = 0$ lautet es:

$$Z_c = -\,k\,e\,ds'\,\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\,\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) \tag{51}$$

oder aufgelöst:

$$Z_c = -\,k\,e\,ds'\left[\frac{\partial i'}{\partial t}\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial z'}{\partial s'} + i'\,\frac{\partial z'}{\partial s'}\,\frac{\partial\,\frac{1}{r}}{\partial t} + \frac{i'}{r}\,\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)\right]. \tag{52}$$

Hierin ist mit unseren Coordinatenbestimmungen:

$$\frac{\partial z'}{\partial s'} = \cos\varphi', \qquad r = \sqrt{x^2 + a'^2 - 2\,x\,a'\cos\vartheta'\cos\varphi'},$$

---

1) Clausius, l. c. Gl. (5). p. 612.

also: $\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} = -\frac{1}{r^3} x a' \cos\varphi' \sin\vartheta' \frac{d\vartheta'}{dt}$; $\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) = 0.$

Damit wird:

$$(53)\quad \bar{\jmath}_c = -k e a' d\varphi' \left[\frac{\partial i'}{\partial t}\frac{\cos\varphi'}{r} - i' \frac{x a'}{r^3}\cos^2\varphi' \sin\vartheta' \frac{d\vartheta'}{dt}\right].$$

Nun wächst $i'$ von $-J$ zu $+J$ in dem Augenblicke, wo $\vartheta = 0$, also $r = \sqrt{x^2 + a'^2 - 2xa'\cos\varphi'}$ ist, und $i$ geht von $+J$ auf $-J$ in dem Augenblicke, wo $\vartheta = \pi$, also $r = \sqrt{x^2 + a^2 + 2xa'\cos\varphi'}$ ist. Mit Rücksicht darauf wird der mittlere Werth von $\bar{\jmath}_c$ für eine ganze Umdrehung des Kreises:

$$(54)\quad \begin{cases} \bar{\bar{\jmath}}_c = -k e a' d\varphi' \left\{ \frac{1}{T'} \left( \frac{2J\cos\varphi'}{\sqrt{x^2 + a'^2 - 2xa'\cos\varphi'}} - \frac{2J\cos\varphi'}{\sqrt{x^2 + a'^2 + 2xa'\cos\varphi'}} \right) \right. \\ \left. - \frac{J}{T'} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \frac{xa'}{r^3}\cos^2\varphi' \sin\vartheta' d\vartheta' + \frac{J}{T'} \int_{\vartheta=\pi}^{\vartheta=2\pi} \frac{xa'}{r^3}\cos^2\varphi' \sin\vartheta' d\vartheta' \right\}. \end{cases}$$

Integriren wir dies noch über $\varphi'$ von 0 bis $2\pi$, so haben wir die ganze directe Mittelwirkung von $s'$ auf $e$. Man findet leicht, dass sich dann schreiben lässt, wenn $\bar{Z}_c$ das Integral von $\bar{\jmath}_c$ ist:

$$(55)\quad \begin{cases} \bar{Z}_c = -k e a' \frac{2J}{T'} \left\{ \int_0^{2\pi} \frac{2\cos\varphi' d\varphi'}{\sqrt{x^2 + a'^2 - 2xa'\cos\varphi'}} \right. \\ \qquad \left. - \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \frac{xa'}{r^3}\cos^2\varphi' \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi' \right\}. \end{cases}$$

Wenn man im zweiten Gliede dieses Ausdruckes die Integration über $d\vartheta'$ ausführt, so findet man, abgesehen vom Vorzeichen, genau das erste Glied; also wird:

$$\bar{Z}_c = 0.$$

Nun bleibt noch die indirecte Wirkung von $s'$ auf $e$ zu betrachten. Eine solche würde eintreten, wenn die im Eingange dieses Paragraphen unter $\beta$) untersuchte $y$-polare Stromladung auf $e$ eine Wirkung übte, deren $z$-Componente einen angebbaren Werth hätte. Das ist aber offenbar nicht der Fall, weil die Stromladung symmetrisch gegen die $xy$-Ebene sein muss.

Also übt nach dem Clausius'schen Gesetze der bewegte Kreis $s'$ unter den eingeführten Bedingungen überhaupt keine Wirkung auf $e$.

$\eta$) Riemann's Gesetz. Unsere früheren Betrachtungen weisen schon nach, dass das Riemann'sche Gesetz für unseren Fall mit dem Clausius'schen übereinstimmt.

$\zeta$) Weber's Gesetz. Infolge dessen beziffert nun Gl. (50) die ganze Wirkung, welche nach Weber's Gesetz, und nur nach diesem, an $e$ zu betrachten ist. Und zwar braucht und darf dabei die Stromvariation, welche in den Momenten $\vartheta=0$ und $\vartheta=\pi$ eintritt, nicht mehr berücksichtigt werden, weil sie in $\overline{Z}_c$ schon mit eingerechnet ist. Also ist Gl. (50) einfach unter den Bedingungen $i'=J$ von 0 bis $\pi$ und $i'=-J$ von $\pi$ bis $2\pi$ zu integriren. Sie liefert dann:

$$(56) \qquad \overline{Z}_w = 2ke\,a'^2 x \frac{J}{T'} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \sin\vartheta' \frac{\sin^2\varphi'}{r^3}\, d\varphi'\, d\vartheta'.$$

Die Ausführung ergibt:

$$(57) \quad \overline{Z}_w = 4\pi k e a'^2 x \frac{J}{T'} \left\{ \frac{1}{\sqrt{x^2+a'^2}^3} + \frac{5}{8} \frac{x^2 a'^2}{\sqrt{x^2+a'^2}^7} + \frac{63}{64} \frac{x^4 a'^4}{\sqrt{x^2+a'^2}^{11}} + \cdots \right\}.$$

Die Bedürfnisse des Experimentes erfordern, dass $x > a'$, aber $x$ nicht sehr gross gegen $a'$ sei. Setzt man $x = a'\sqrt{3}$, so kann man die Reihe etwa beim achten Gliede abbrechen; sie liefert dann:

$$\overline{Z} = 9{,}4\, ke \frac{J'}{T'}.$$

Darin ist noch $\sqrt{k}$ statt $k$ zu schreiben, wenn man $J$ in electromagnetischen Einheiten ausgedrückt hat, ferner $2lE$ statt $e$, wenn für $e$ das obige Electroskop substituirt wird. Der Ausschlag wird jedenfalls so klein, dass der Cosinus des Ausschlagswinkels bei der Berechnung von $\overline{Z}$ gleich Eins genommen werden kann. Endlich kann statt eines Ringes $s$ ein Multiplicator von $n$ Windungen gedreht werden. Ist dann $\tau$ das Directionsmoment der Suspension, so wird der zu beobachtende Ausschlag mit genügender Annäherung:

$$\Phi = 9{,}4 \cdot \sqrt{k}\, \frac{2lE}{\tau} \frac{nJ'}{T'}.$$

Setzen wir $J=1$ (also 10 Ampère), $2lE/\tau=20$, $n=600$, $T'=1/100$, so wird:

$$\Phi = 9{,}4 \cdot \tfrac{1}{3} 10^{-10} . 20 . 600 . 100 = 376 . 10^{-6},$$

d. i. ein Scalentheil bei rund $4/3$ m Scalenabstand. Die Ausführbarkeit des Versuches wird wesentlich von der Verfeinerung des Electroskopes abhängen.

Zu bemerken ist noch, dass die hier berechnete Weber'sche Einwirkung, wie aus der Form der Gleichungen hervorgeht, keine Potentialfunction gewöhnlicher Art besitzt. Sie wird also durch eine metallische Schutzhülle, in die man das Electroskop einschliesst, nicht aufgehoben. Wohl aber kann sie geschwächt werden; der Betrag dieser Schwächung kann für den messenden Versuch dadurch eliminirt werden, dass man, wie oben schon angedeutet wurde, die Messung von $2lE/\tau$ mit Hülfe eines ausserhalb der Schutzhülle bewegten Magnets ausführt. Doch gehe ich auf diese Einzelheit vorläufig nicht ein. Der Versuch ist wohl der wenigst günstige des zweiten Theiles.

§ $4_b$. Rotation eines Kreisstromes in seiner Ebene. Der Fall liefert höchst interessante Ergebnisse; er eignet sich aber nicht zur experimentellen Untersuchung, wenn der Strom ein gewöhnlicher galvanischer Strom ist; denn dann treten, wie man im folgenden Paragraphen erkennen wird, bei der Ausführung des Versuches Funkenbildungen auf, welche das ganze Ergebniss in Frage stellen. Wir wenden uns daher sofort zur

§ $4_c$. Rotation eines Magnets um seine magnetische Axe. Wir untersuchen vor allem die Wirkung des Magnets auf sich selbst und stellen uns diesen Magnet von vorn herein als einen Rotationskörper vor, dessen magnetische Axe mit der geometrischen Axe zusammenfällt; seine Winkelgeschwindigkeit sei stationär, die Magnetisirung überall parallel der Axe.

$\alpha$) Gesetz von Weber. Ohne alle Rechnung sieht man, dass der Magnet nicht auf sich selbst wirkt.

$\beta$) Gesetz von Clausius. Für die Wirkung von $ds$

auf einen dem Magnet angehörigen Punkt $\varepsilon$ haben wir die Formel:

$$\mathfrak{x} = ki'\varepsilon\, ds' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{dx}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}, \tag{58}$$

wo im zweiten Glied das $1/r$ gleich vor das Differentiationszeichen gestellt ist, weil $r$ nicht von $\partial t$ abhängt.

Der Kreis $s'$ liege nun parallel der $xy$-Ebene und sei in Drehung um die $z$-Axe begriffen. Sein sehr kleiner Radius sei $a'$. Die Länge eines vom Kreismittelpunkt auf die $z$-Axe gefällten Perpendikels sei $p'$, und dies Perpendikel mache mit der $x$-Axe den Winkel $\vartheta'$. Der Radius vom Kreismittelpunkt zum Element $ds'$ mache mit $p'$ den Winkel $\varphi'$. Dann sind die Coordinaten von $ds'$:

$$x' = p'\cos\vartheta' + a'\cos(\vartheta' + \varphi'); \quad y' = p'\sin\vartheta' + a'\sin(\vartheta' + \varphi'); \quad z' = z'.$$

$$\frac{\partial x'}{\partial s'} = -\sin(\vartheta' + \varphi'); \quad \frac{\partial y'}{\partial s'} = \cos(\vartheta' + \varphi'); \quad \frac{\partial z'}{\partial s} = 0.$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) = -\cos(\vartheta' + \varphi')\frac{d\vartheta'}{dt}; \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial y'}{\partial s'}\right) = -\sin(\vartheta' + \varphi')\frac{d\vartheta'}{dt}.$$

Ferner seien die Coordinaten von $\varepsilon$:

$$x = b\cos\vartheta, \quad y = b\sin\vartheta, \quad z = z.$$

$$\frac{dx}{dt} = -b\sin\vartheta\frac{d\vartheta}{dt}, \quad \frac{dy}{dt} = b\cos\vartheta\frac{d\vartheta}{dt}, \quad \frac{dz}{dt} = 0 \text{ und } \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{d\vartheta'}{dt}.$$

Setzen wir abkürzend:

$$\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z')^2 + p'^2 - 2bp'\cos(\vartheta' - \vartheta)} = \varrho,$$

sodass also $\varrho$ den Abstand zwischen $\varepsilon$ und dem Mittelpunkte von $s'$ bedeutet, so ist:

$$r = \sqrt{\varrho^2 + a'^2 - 2a'b\cos(\varphi' + \vartheta' - \vartheta)} + 2a'p'\cos\varphi'.$$

Damit wird Gl. (58):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{x} &= k\varepsilon\frac{d\vartheta'}{dt}i'a'\,d\varphi'\left\{\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}b\cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta) + \frac{\cos(\vartheta' + \varphi')}{r}\right\},\\
\mathfrak{y} &= k\varepsilon\frac{d\vartheta'}{dt}i'a'\,d\varphi'\left\{\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}b\cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta) + \frac{\sin(\vartheta' + \varphi')}{r}\right\},\\
\mathfrak{z} &= k\varepsilon\frac{d\vartheta'}{dt}i'a'\,d\varphi'\left\{\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}b\cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta)\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Schreibt man hierin:

$$b\cos(\varphi'+\vartheta'-\vartheta) = b\cos\vartheta\cos(\vartheta'+\varphi') + b\sin\vartheta\sin(\vartheta'+\varphi')$$
$$= x\cos(\vartheta'+\varphi') + y\sin(\vartheta'+\varphi'),$$

so sieht man, dass die drei Klammern $\{\}$ in diesen drei Gleichungen genaue Differentialcoëfficienten nach $x$, $y$ und $z$ sind von der Grösse:

$$\frac{1}{r}b\cos(\vartheta'+\varphi'-\vartheta).$$

Das Element $ds'$ besitzt also eine Kräftefunction, welche lautet, wenn sie auf eine an der Stelle von $\varepsilon$ befindliche Electricitätseinheit bezogen wird:

$$(60) \qquad \mathfrak{u} = -k\frac{d\vartheta'}{dt}i'a'\,d\varphi'\,.\,\frac{1}{r}b\cos(\vartheta'+\varphi'-\vartheta).$$

Integriren wir diesen Ausdruck über $d\varphi$ von 0 bis $2\pi$, so erhalten wir die Kräftefunction des ganzen Kreises; das gibt bei sehr kleinem $a'$:

$$(61) \qquad \mathfrak{U} = -k\frac{d\vartheta'}{dt}\pi i'a'^2\frac{b}{\varrho^3}[b-p'\cos(\vartheta'-\vartheta)].$$

Ist nun $dK$ ein Element eines in der $z$-Richtung magnetisirten Magnets, und hat $dK$ das in electrostatischem Maass ausgedrückte magnetische Moment $\mu' dK$, so ist hiernach offenbar, wenn die Integration über den ganzen Inhalt $K$ des Magnets geführt wird:

$$(63) \qquad U_c = -k\frac{d\vartheta'}{dt}b\int\frac{\mu'}{\varrho^3}[b-p'\cos(\vartheta'-\vartheta)]\,dK$$

die „kinetische Kräftefunction" des Magnets, d. h. diejenige Kräftefunction, mit der er vermöge seiner Bewegung auf eine in $\varepsilon$ angebrachte Electricitätseinheit wirkt. Nennt man $\omega$ den Winkel, welchen $\varrho$ mit $b$ macht, so ist $b-p'\cos(\vartheta'-\vartheta) = \varrho\cos\omega$, also:

$$(63) \qquad U_c = -k\frac{d\vartheta'}{dt}b\int\frac{\mu'}{\varrho^2}\cos\omega\,dK.$$

Wie aus der Ableitung hervorgeht, bezieht sich die Grösse $U_c$ auf irgend einen Punkt $\varepsilon$, der sich gleichzeitig mit dem Magnet um die $z$-Axe dreht. Die Kräftefunction $U_c$ ist also nicht auf das Innere des eigentlichen Magnets beschränkt, sondern erstreckt sich auf beliebige Körper, die an

ihm befestigt sind. Der Allgemeinheit wegen wollen wir also annehmen, dass an dem Magneten noch irgend welche nicht magnetische, aber leitende Theile befestigt seinen und mit ihm zusammen den rotirenden Körper $K$ bilden. Ausserhalb des eigentlichen Magnets ist bei der Bildung des Integrals (63) natürlich $\mu' = 0$ zu nehmen; $b$ und $\varrho$ aber können sich auf beliebige, auch nicht magnetische Punkte des Systems $K$ beziehen.

Ich mache nun die Annahme, die übrigens allen electromagnetischen Rechnungen zu Grunde liegt, dass, nachdem wir einmal die magnetischen Momente $\mu' dK$ eingeführt haben, $\mu'$ für die Rechnung im Inneren eines auf gewöhnliche Art magnetisirten Stahlkörpers als continuirliche Grösse behandelt werden könne, und untersuche unter dieser Voraussetzung den Verlauf von $U_c$.

Um den beliebig gelegenen Punkt $\varepsilon$ legen wir eine kleine Kugel vom Radius $R$ und drücken ein Element derselben durch Kugelcoordinaten aus, wobei der Pol der Kugel in die Gerade $b$ falle.

Ist der Längenwinkel $\chi$, so ist dann $dK = \varrho^2 \sin\omega\, d\varrho\, d\omega\, d\chi$. Den Beitrag, welchen die Kugel zu $U_c$ liefert, gibt also der Ausdruck:

$$-k\frac{d\vartheta'}{dt} b \iiint \mu' \cos\omega \sin\omega\, d\varrho\, d\omega\, d\chi$$

oder:

$$-k\frac{d\vartheta'}{dt} R \cdot \iint \mu' \cos\omega \sin\omega\, d\omega\, d\chi.$$

Bei endlichem $\mu'$ ist derselbe immer endlich, und um so kleiner, je kleiner wir $R$ wählen. Daraus folgt nach bekannten Betrachtungen der Anziehungstheorie:

($63_a$). Bei endlichem $\mu'$ ist $U_c$ überall endlich und stetig.

($63_b$). Bei endlichem $\mu'$ ist, wenn $\xi$ eine beliebige Richtung bezeichnet, $\partial U_c / \partial \xi$ überall endlich.

($63_c$). Dagegen ist $\partial U / \partial \xi$ nicht überall stetig. Vielmehr, wenn $\mu'$ eine Unstetigkeitsfläche besitzt, so wird $\partial^2 U_c / \partial \xi^2$ unendlich, wenn die Strecke $d\xi$ die Unstetigkeitsfläche überschreitet. In einer Unstetigkeitsfläche von $\mu'$ wird also: $\frac{\partial^2 U_c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U_c}{\partial z^2}$ oder $\Delta^2 U_c$ unendlich.

($63_d$). In solchen Fällen folgt aber aus ($63_b$): In einem Punkt der Unstetigkeitsfläche denken wir uns zwei Normalen zu dieser Fläche errichtet, die eine, $N$, sei nach „innen" gerichtet, die andere, $N_1$, nach „aussen." Dann ist sowohl $\partial U_c / \partial N$, wie $\partial U_c / \partial N_1$ endlich, also, wenn wir setzen:

$$\frac{\partial U_c}{\partial N} + \frac{\partial U_c}{\partial N_1} = -4\pi\sigma,$$

so ist $\sigma$ eine bestimmte, endliche Grösse.

Diese Sätze gelten für den ganzen Körper $K$, der aus dem magnetischen Stahlkörper $K_1$ und den ihm angehängten Massen $K_2$ besteht.

Den Spannungen, welche die Variation von $U_c$ im Inneren des Körpers $K$ hervorruft, muss eine electrostatische Ladung $F$ von $K$ das Gleichgewicht halten, und zwar offenbar durch ihre electrostatischen Wirkungen, da ihre electrodynamischen Kräfte mit dem Factor $k^2$ behaftet sind und deswegen völlig unmerklich werden. $F$ hat eine electrostatische Potentialfunction $V$, und die Gleichgewichtsbedingung lautet offenbar: für jeden Punkt im Innern von $K$ muss:

(64) $$V = -U + A \text{ sein,}$$

wo $A$ eine Constante. Diese Constante ist offenbar für das eigentliche innere Gleichgewicht von $K$ unwesentlich; sie entspricht einer beliebigen Ladung, die in gewöhnlicher Gleichgewichtslage auf der Oberfläche von $K$ vorhanden sein kann, ohne die Gleichheit von $\partial V / \partial \xi$ und $-\partial U / \partial \xi$ zu bedingen. Wir können $A$ auch experimentell beliebig variiren, indem wir z. B. Funken auf $K$ überschlagen lassen. Der Antheil von $F$, der den gerade vorhandenen Werth von $A$ liefert, soll deshalb die accessorische Ladung von $K$ heissen.

Ihm steht gegenüber die „wesentliche kinetische Ladung", deren Eigenschaften sich aus (64) durch Differentiation ergeben. Aus (64) folgt:

(65) $$\Delta^2 V = -\Delta^2 U_c$$

oder, wenn wir die körperliche Dichtigkeit der wesentlichen Ladung im Innern von $K$ mit $\varkappa$ bezeichnen:

$$\varkappa = \frac{\Delta^2 U_c}{4\pi}. \tag{66}$$

Diese Gleichung liefert bestimmte, endliche Werthe von $\varkappa$ für alle Punkte von $K$, in denen $\mu'$ continuirlich ist. Sie zeigt also, dass das Innere des rotirenden Körpers $K$ im allgemeinen eine Ladung hat, und dass diese Ladung nicht durch eine blosse Oberflächenladung von $K$ ersetzt werden kann. Wenn aber $\mu'$ irgendwo im Innern von $K$ unstetig ist, so wird in der Unstetigkeitsfläche $\Delta^2 U_c$ unendlich, dort verliert also Gl. (66) ihre Anwendbarkeit. Dem entspricht, dass in den Unstetigkeitsflächen eine Flächenladung auftritt; die Flächendichtigkeit derselben sei $\bar{s}$. Dann haben wir, wenn wieder $N$ und $N_1$ die nach innen und die nach aussen gezogene Normale eines Punktes der Unstetigkeitsfläche sind, die bekannte Gleichung:

$$\frac{\partial V}{\partial N} + \frac{\partial V}{\partial N_1} = -4\pi\bar{s},$$

und da nun nach (64) im Innern von $K$ überall $\partial V/\partial N = -\partial U_c/\partial N$ sein muss, so folgt:

$$-4\pi\bar{s} = -\left(\frac{\partial U_c}{\partial N} + \frac{\partial U_c}{\partial N_1}\right) = +4\pi\sigma, \tag{67}$$

also $\bar{s} = -\sigma$ oder:

$$\bar{s} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial U_c}{\partial N} + \frac{\partial U_c}{\partial N_1}\right), \tag{68}$$

womit $\bar{s}$ bestimmt ist. Die wesentliche kinetische Ladung von $K$ besteht hiernach aus zwei Theilen, einer körperlichen Ladung des Magnets in allen Punkten, wo $\mu'$ stetig ist, und einer Flächenladung in allen Flächen, wo $\mu'$ unstetig ist. Bei den zum praktischen Versuch dienenden Magneten wird $\mu'$ im Innern des magnetischen Stahls immer stetig sein, dort haben wir also körperliche Ladung. Wo dagegen an dem magnetischen Stahl ein anderes Metall befestigt ist, da tritt Unstetigkeit von $\mu'$ ein; da hat also die Oberfläche des Stahls eine Flächenladung.

Es fragt sich, wie sich die Oberfläche eines Magnets verhält, der direct an Luft grenzt. Nach allem, was wir über das physikalische Verhalten der festen Körper wissen, hat der Stahl eines solchen Magnets einen adsor-

birten Ueberzug von verdichteten Gasen oder Dämpfen. Dieser Ueberzug kann als unmagnetisch angesehen werden, — der Sauerstoff der Luft hat eine zu kleine Magnetisirungsconstante, als dass er in Rechnung käme, und kann überdies experimentell eliminirt werden; — aber er ist als leitend anzusehen; denn wenn wir dem Magnet einen anderen metallischen Körper $H$ nähern, so können wir von $H$ zu $K$ einen galvanischen Strom schicken, ohne durch die Gashülle gehindert zu sein. Der Magnet steckt also von selbst in einer leitenden Hülle, die ihm adhärirt und sich mit ihm dreht. Also hat die Oberfläche des magnetischen Stahls eine Flächenladung, und die leitende Hülle nimmt am electrischen Gleichgewicht Theil: sie verhält sich gerade wie eine sehr dünne Metallhülle.

So wahrscheinlich indessen dieses Verhalten eines Stahlmagnets in Luft ist, es wird besser sein, in unserer Rechnung alle blossen Wahrscheinlichkeiten zu vermeiden, und das lässt sich auf sehr einfache Weise erreichen.

Wir wollen voraussetzen, der Körper $K$, den wir betrachten, sei ein dünn vergoldeter Stahlmagnet. Dann haben wir im Innern des Stahls eine continuirliche kinetische Ladung, an der Grenze zwischen Stahl und Gold eine Flächenladung, und in der dünnen Goldschicht wegen $\mu' = 0$ eine körperliche oder gar keine Ladung. Etwaige accessorische Ladungen sitzen auf der äusseren Goldfläche. Damit sind die Verhältnisse, soweit sie uns hier interessiren, vollkommen klar.

Die wesentliche kinetische Ladung ist nun offenbar bei constantem $d\vartheta'/dt$ überall im Gleichgewicht; denn sie unterliegt den Kräften:

$$\left(-\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U_c}{\partial x}\right), \qquad \left(-\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial U_c}{\partial y}\right) \text{ u. s. w.}$$

Die aber sind Null nach Gl. (64) [1]).

1) Aus diesem sehr einfachen Satz ergibt sich unter anderem, dass die Theorie von Edlund und anderen, welche die Erdelectricität aus der stationären Rotation der magnetischen Erde entstehen lässt, principiell falsch ist. Mag das Clausius'sche Gesetz, oder mag irgend ein anderes electrodynamisches Grundgesetz richtig sein, der Satz wird immer bestehen bleiben, dass die kinetische Ladung der Erde bedingt ist durch

Ihre Vertheilung ist unabhängig von dem zufälligen Werth der accessorischen Potentialfunction $A$. Die wesentliche kinetische Ladung ist also auch dann vorhanden, wenn wir $K$ vor Beginn der Bewegung isoliren; der Magnet muss sie aus sich selbst entnehmen, d. h. ihre Gesammtquantität ist Null. Ist die Vertheilung von $\mu'$ symmetrisch gegen die Aequatorebene des Magnets, so sieht man leicht aus den Gleichungen (59) und (63), dass $U_c$ für zwei Punkte $\varepsilon$, welche symmetrisch zur Aequatorebene liegen, den gleichen, $\partial U_c / \partial z$ aber den entgegengesetzten Werth hat; daraus folgt offenbar, dass die wesentliche kinetische Ladung symmetrisch gegen die Aequatorebene ist. Sie ist also in der Nähe des Aequators positiv und an beiden Polen negativ oder umgekehrt.

Hiermit ist das Verhalten des magnetischen Körpers $K$ gegen sich selbst genügend charakterisirt, so weit das Clausius'sche Gesetz in Frage kommt. Es ist zweckmässig, gleich hier die weitere Frage in Angriff zu nehmen: „Wie verhält sich der kinetisch geladene, stationär rotirende magnetische Körper $K$ gegen einen ruhenden Draht $D$, durch den er in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt wird?“ Klar ist zunächst folgendes: Der Draht $D$ berühre die Oberfläche von $K$ in dem Flächenelement $dS$. Wenn dann zu

---

eine Gleichung $\partial U'/\partial \xi = -\partial U/\partial \xi$, welche in Worten lautet: Die electrostatischen Kräfte der kinetischen Ladung und die electrodynamischen Kräfte, welche aus der Erdrotation hervorgehen, heben einander auf. Daraus folgt aber auch, dass die kinetische Ladung der Erde stets im Gleichgewicht ist und keine „Spannung“, d. h. kein Bestreben, ihren Ort zu verlassen, besitzt. Jeder auf der Erde ruhende Leiter ist dann einfach ein Theil des Körpers $K$ und als solcher im electrischen Gleichgewicht. Kein auf der Erde ruhendes und leitend mit ihr verbundenes Electroskop kann die kinetische Ladung der Erde jemals anzeigen, und wenn man einen Draht vom Pol zum Aequator führt, kann er niemals unipolare Induction aufweisen. Das wäre erst dann möglich, wenn der Draht von einer ausserhalb der Erde befestigten Hand festgehalten würde, sodass er nicht mit rotirte. Aus Bewegungen irdischer Leiter relativ zur Erde, z. B. aus Wolken- und Meeresströmungen können allerdings electrostatische Wirkungen des Erdmagnetismus hervorgehen; die gehören dann aber nicht mehr speciell der Edlund'schen Theorie an, sondern sind allen Inductionstheorien gemeinsam.

irgend einer Zeit in $dS$ eine angebbare Componente $v$ der sämmtlichen dort auftretenden electrischen Kräfte vorhanden ist, welches $v$ senkrecht auf $dS$ steht, so wird die Electricität in $dS$ ein- oder auswärts bewegt. $K$ schlürft also durch den Draht positive oder negative Electricität ein. Diese Electricität kann sich nicht im Innern von $K$ aufhalten, denn da würde sie das Gleichgewicht zwischen der wesentlichen kinetischen Ladung und den electrodynamischen Kräften $-\partial U/\partial x$ etc. stören; sie begibt sich also auf die Oberfläche der Vergoldung und bildet dort eine accessorische Ladung mit der Potentialfunction $A$. Der Process dauert so lange, bis die Normalkraft dieser Ladung, die wir kurz und leicht verständlich mit $-\partial A/\partial N_1$ bezeichnen können, der Kraft $v$ das Gleichgewicht hält. Dann ist der Schlusszustand des Körpers $K$ erreicht und bleibt bestehen, solange $d\vartheta'/dt$ constant ist. Wir stellen uns die Aufgabe, diesen Schlusszustand, d. h. den Schlusswerth von $A$, zu bestimmen.

An der äusseren Grenzfläche des Goldes, an der Stelle $x, y, z$ liege der ruhende Punkt $e$, dessen Quantität die Einheit sei. Auf denselben wirkt 1) die directe electrodynamische Action der im Magnet $K$ vorhandenen Ströme, 2) die statische Action der kinetischen Ladung.

Die erste dieser Wirkungen erhalten wir aus dem Clausius'schen Gesetz für $dx/dt$ etc. $= 0$. Dasselbe lautet dann für die Wirkung des Stromelements $ds'$ auf $e$:

$$\mathfrak{x}_1 = -ki'ds'\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) \tag{69}$$

$$= -ki'ds'\left\{\frac{\partial x'}{\partial s'}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}. \tag{70}$$

Integriren wir diesen Ausdruck über $ds'$, so erhalten wir ein Product, in welchem $i'a'^2\pi$, das magnetische Moment des Molecularstromes $s'$ vorkommt; schreiben wir dafür $\mu' dk$ und integriren über den ganzen Inhalt von $K$, so erhalten wir eine Kraft, die $X'_e$ heissen möge; sie stellt in $x$ die directe Einwirkung des Magnets auf $e$ dar. Aehnlich sind die

1) Clausius, l. c. Gl. (5). p. 612.

beiden anderen Componenten $Y_c'$ und $Z_c'$ herzustellen. Die vollständige Ausrechnung an dieser Stelle wäre unvortheilhaft. Es genügt einstweilen, zu wissen, dass wir $X_c'$ etc. jederzeit durch Integration von (70) herstellen können.

Wir wenden uns nun zu der zweiten auf $e$ wirkenden Kraft. Die statische Action der kinetischen Ladung ist unabhängig von der Ruhe von $e$; sie würde dieselbe bleiben, wenn $e$ sich mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit, wie der Magnet, um die $z$-Axe drehte. Wir können also, um den zweiten Theil der auf $e$ wirkenden Kraft zu bestimmen, dem $e$ eine blos gedachte Geschwindigkeit, die der Winkelgeschwindigkeit $d\vartheta'/dt$ entspricht, beilegen. Derartige, blos gedachte Geschwindigkeiten sollen von jetzt ab durch das Zeichen $\delta/\delta t$ angedeutet werden. Dann haben wir folgendes: In der Goldschicht, deren Aussenfläche $e$ anliegt, ist $\partial V/\partial \xi = -\partial U_c/\partial \xi$, und diese Gleichung reicht bis an die äussere Grenzfläche des Goldes. In der Goldschicht ist aber $\mu'$ continuirlich gleich Null, also sowohl $\partial V/\partial \xi$, wie $\partial U_c/\partial \xi$ ist dort stetig, und an ihrer äusseren Grenzfläche ist sowohl $\partial V/\partial N + \partial V/\partial N_1 = 0$ wie $\partial U_c/\partial N + \partial U_c/\partial N_1 = 0$, wenn keine accessorische Potentialfunction $A$ vorhanden ist. Nehmen wir also zunächst an, $A$ sei $= 0$, so erfährt der Punkt $e$ in unmittelbarer Nähe der Goldschicht von der wesentlichen kinetischen Ladung genau die entgegengesetzte Kraft, die er von der directen Einwirkung der Stromelemente erfahren würde, wenn er die Winkelgeschwindigkeit $\delta\vartheta'/\delta t$ hätte. Also, wenn die $x$-Componente dieser Kraft $(X_c'')$ heisst, so ist

$$(71) \qquad (X_c'') = + \frac{\partial U_c}{\partial x} \text{ für } \frac{dx}{dt} = \frac{\delta x}{\delta t}.$$

Ist nun aber ausser der wesentlichen kinetischen Ladung noch eine accessorische vorhanden, also $A$ nicht gleich Null, so kommt noch eine accessorische Kraft $-\partial A/\partial x$ zu $(X_c'')$ hinzu, und die totale electrostatische Kraft, die $e$ erleidet, ist demnach in $x$:

$$(72) \qquad X_c'' = \frac{\partial U_c}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x},$$

folglich ist die Gesammtkraft, welche überhaupt auf $e$ wirkt:

$$\Xi_c = X_c' + X_c'' = X_c' + \frac{\partial U_c}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \tag{73}$$

und die Bedingung für den Schlusszustand des Magnets, welche dahin geht, dass die Kräfte $\partial A/\partial x$ den Kräften $X_c' + \partial U_c/\partial x$ normal zur Grenzfläche der Vergoldung das Gleichgewicht halten müssen, lautet:

$$\Xi_c \frac{\partial x}{\partial N_1} + H_c \frac{\partial y}{\partial N_1} + Z_c \frac{\partial z}{\partial N_1} = 0 \tag{74}$$

oder

$$\frac{\partial U_c}{\partial N_1} + X_c' \frac{\partial x}{\partial N_1} + Y_c' \frac{\partial y}{\partial N_1} + Z_c' \frac{\partial z}{\partial N_1} = \frac{\partial A}{\partial N_1}, \tag{75}$$

wodurch dann $A$ bestimmt ist.

Für den Vergleich der verschiedenen Gesetze ist es nun bequem, bei der Herstellung von $X_c'$ und $\partial U_c/\partial x$ zunächst wieder auf die Urgleichung zurückzugehen, welche die Wirkung des einzelnen $ds'$ auf $\varepsilon$, resp. auf $e$ beziffert. — $\partial U_c/\partial x$ entstand durch Integration der Gleichung (58) für $\varepsilon = 1$; $\partial U_c/\partial x$ entsteht durch dieselbe Operation, wenn wir Gl. (58) mit umgekehrtem Vorzeichen nehmen und $\delta x/\delta t$ statt $dx/dt$ schreiben; nach der ersten Integration über $d\varphi'$ ist dabei $\mu' dk$ statt $\pi a'^2 i'$ zu schreiben und über den Inhalt des Magnets weiter zu integriren. Demnach ist mit Recurs auf (58):

$$\frac{\partial U_c}{\partial x} = \int \frac{\mu' dK}{\pi a'^2 i''} \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi} - k i' a' d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{\delta x}{\delta t} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right\}. \tag{76}$$

Ganz ebenso entsteht $X_c'$ durch Integration von (69) oder (70):

$$X_c' = \int \frac{\mu' dK}{\pi a'^2 i''} \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi} - k i' a' d\varphi' \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right). \tag{77}$$

Durch Addition beider ergibt sich:

$$\frac{\partial U_c}{\partial x} + X_c' = \int \frac{\mu'}{\pi a'} dK \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi} - k d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{\delta x}{\delta t} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right\} \tag{78}$$

oder, wenn man den letzten Posten unter dem Integralzeichen auflösen und heben will:

$$(79)\qquad \frac{\partial U_c}{\partial x} + X_c' = \int \frac{\mu'}{\pi a'} dK \int -k\, d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{\delta x}{\delta t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial x'}{\partial s'} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} \right\}.$$

In diesen Formen lassen wir die Gleichungen vorläufig zur weiteren Verwendung stehen.

$\gamma$) Riemann's Gesetz. Betrachten wir wieder zuerst die Wirkung des vergoldeten Magnets auf einen Einheitspunkt $\varepsilon$, der mit ihm rotirt. Ist $\xi_c$ die Clausius'sche Wirkung eines Stromelements $ds'$ auf $\varepsilon$, $\xi_r$ die Riemann'sche, so ist nach Clausius[1]):

$$(80)\qquad \xi_r = \xi_c - ki' ds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'}.$$

Das Glied mit $c' - c_1'$, welches in der Riemann'schen Formel ausserdem noch auftritt, wird nach unserer früheren Bemerkung durch eine Selbstladung des Magnets verdeckt, die von aller Bewegung unabhängig, also, ehe der Magnet in Bewegung kommt, schon vorhanden ist. Es ist demnach einfach fortzulassen.

Führen wir in (80) unsere bisherigen Coordinatenbestimmungen ein, so wird:

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = -\left[p' \sin \vartheta' + a' \sin (\vartheta' + \varphi')\right] \frac{d\vartheta'}{dt},$$

$$\frac{\partial y'}{\partial t} = \left[p' \cos \vartheta' + a' \cos (\vartheta' + \varphi')\right] \frac{d\vartheta'}{dt},$$

$$\frac{\partial z'}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial x'}{\partial s'} = -\sin (\vartheta' + \varphi'), \quad \frac{dy'}{ds'} = \cos (\vartheta' + \varphi').$$

Damit kommt:

$$(81)\qquad \xi_r = \xi_c - ki' \frac{d\vartheta'}{dt} ds' \cdot \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[p' \cos \varphi' + a'\right].$$

Diese Kraft (und die entsprechenden in $y$ und $z$) spalten wir in zwei Theile, $\xi_r'$ und $\xi_r''$; es sei:

$$(82)\qquad \xi_r'' = -ki \frac{d\vartheta'}{dt} ds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cdot a',$$

$$(83)\qquad \xi_r' = \xi_c - ki' \frac{d\vartheta'}{dt} ds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} p' \cos \varphi'.$$

1) Clausius, l. c. Gl. (6).

Wir wollen zuvörderst die Kraft (82) ganz bei Seite lassen und die Untersuchung analog dem Fall ($\beta$) so fortführen, als ob die Kraft (83) allein vorhanden wäre. Setzen wir für $\xi_e$ seinen Werth aus Gl. (59), so kommt:

$$(84)\quad \left\{ \xi_r' = k\frac{d\vartheta'}{dt}\, i' a'\, d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[ b\cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta') - p'\cos\varphi' \right] + \frac{\cos(\vartheta' + \varphi')}{r} \right\}. \right.$$

Die Klammer ist wieder ein genauer Differentialcoëfficient nach $x$; dasselbe gilt für die Kräfte $y_r'$ und $z_r'$; also hat die Riemann'sche Wirkung, die wir hier betrachten, ganz wie die Clausius'sche, eine Kräftefunction:

$$(85)\quad \mathfrak{U}_r = -k\frac{d\vartheta'}{dt}\, i' a'\, d\varphi \frac{1}{r}\left[ b\cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta') - p'\cos\varphi' \right],$$

und für diese Kräftefunction gilt Wort für Wort dieselbe Betrachtung, die ich für die Clausius'sche angestellt habe. Folglich können wir alle Zwischenstufen der Betrachtung überschlagen und direct die Bedingungen für den Schlusszustand des Magnets, also die Gleichungen (73), (74), (75), sowie (76) bis (79) auf das Riemann'sche Gesetz übertragen. $\partial U_r'/\partial x$ entsteht durch Integration von (83) mit umgekehrtem Vorzeichen; also:

$$(86)\quad \frac{\partial U_r'}{\partial x} = \int \frac{\mu' dK}{\pi a'^2 i''} \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi} \left[ -\xi_c + k i'' \frac{d\vartheta'}{dt}\, a'\, d\varphi' p' \cos\varphi' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \right].$$

$X_r'$ entsteht durch Integration von (69) oder (70), wenn wir diesen Gleichungen das Glied $-k i''(\partial\vartheta'/dt) ds' \left(\partial(1/r)/\partial x\right) p' \cos\varphi'$ zufügen, welches Glied ja von der Bewegung von $e$ unabhängig ist; also:

$$(87)\quad X_r' = X_c' + \int \frac{\mu' dK}{\pi a'^2 i''} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \left[ -k i'' \frac{d\vartheta'}{dt}\, a'\, d\varphi' p' \cos\varphi' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \right].$$

Aus (86) und (87) folgt durch Addition:

$$(88)\quad \frac{\partial U_r'}{\partial x} + X_r' = \frac{\partial U_c}{\partial x} + X_c'.$$

Der bisher betrachtete Theil des Riemann'schen Gesetzes liefert also absolut dieselben Erscheinungen, wie das Clausius'sche Gesetz.

Diesen Erscheinungen haben wir nun die Wirkung der Kräfte (82) zu superponiren.

$$\mathfrak{x}_r'' = -ki' \frac{d\vartheta'}{dt} a'^2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} d\varphi'. \tag{82}$$

Ueber $\varphi'$ integrirt, liefert das:

$$\mathfrak{X}_r'' = -2ki' \frac{d\vartheta'}{dt} \pi a'^2 \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial x}. \tag{89}$$

Die Kräfte $\mathfrak{Y}_r''$ und $\mathfrak{Z}_r''$ geben ganz entsprechende Ausdrücke. Also hat vermöge (89) der Stromkreis $s'$ eine Kräftefunction:

$$\mathfrak{U}_r'' = +2k \frac{d\vartheta'}{dt} \cdot \pi i' a'^2 \cdot \frac{1}{\varrho}, \tag{90}$$

und das Element des Magnets, $dK$, besitzt demgemäss die Kräftefunction:

$$2k \frac{d\vartheta'}{dt} \frac{\mu'}{\varrho} dK. \tag{91}$$

Also hat der ganze Magnet die Kräftefunction:

$$U_r'' = 2k \frac{d\vartheta'}{dt} \int \frac{\mu'}{\varrho} dK. \tag{92}$$

Derselben hält offenbar eine electrische Ladung das Gleichgewicht, die in jedem Punkte des Magnets die Dichtigkeit $-2k(d\vartheta'/dt)\mu'$ hat. Also nimmt der ganze Magnet eine Ladung $Q$ an, wo:

$$Q = -2k \frac{d\vartheta'}{dt} M, \tag{93}$$

wenn $M$ das Moment des Magnets. Die Ladung ist, wie sich aus der Betrachtung von $\Delta^2 U_r''$ sofort ergibt, im Inneren des Magnets vertheilt. Sie hat zwei besondere Eigenschaften: 1) sie ist ganz unabhängig von $x$, $y$, $z$, hat also immer denselben Werth, einerlei, in welchem Punkt seiner Oberfläche man den Magnet berührt; 2) $Q$ ist von Null verschieden; der Magnet kann also diese Ladung nicht aus sich selbst beziehen, sondern kann sie erst annehmen, wenn er mit der Erde in Verbindung gesetzt wird. Solange er

isolirt umläuft, wird die aus Gl. (92) hervorgehende Kraft nicht durch die Ladung (93) verdeckt; stellt man also dem Magnet ein Electroskop von der in § 4$_a$ beschriebenen Art gegenüber, so afficirt er dasselbe gerade so, als ob der Magnet die Ladung $-Q$ hätte. Das würde sich direct beobachten lassen. Weit bequemer aber ist es, die Ladung $Q$ der Messung mit dem Electrometer zugänglich zu machen. Dazu werden wir alsbald die Mittel finden.

ad $\alpha$) Vorher ist aber noch die Wirkung, welche der vergoldete Magnet auf einen angelegten Draht nach dem Weber'schen Gesetz übt, herzustellen. Da der Magnet nach diesem Gesetz nicht auf sich selbst wirkt, so ist ganz einfach die directe Wirkung von $s'$ auf eine Electricitätseinheit $e$ zu berechnen. Die Elementarwirkung können wir direct aus Clausius[1]) abschreiben: $(dx/dt = 0)$

$$(94)\qquad \xi_w = ki'ds'\left\{-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right]\right.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$(95)\qquad \left\{\begin{array}{l} X_w=\int\frac{\mu'}{\pi a'}dK\int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi}k\,d\varphi'\left\{-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right. \\ \qquad\left.+\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right]\right\}. \end{array}\right.$$

Die entsprechende Clausius'sche Gleichung ist (78):

$$(78)\qquad \left\{\begin{array}{l} \frac{\partial U_c}{\partial x}+X_c'=\int\frac{\mu'}{\pi a'}dK\int \\ -k\,d\varphi'\left\{\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{\delta x}{\delta t}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)+\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}. \end{array}\right.$$

Der Unterschied zwischen beiden wird explicit, wenn man das letzte Glied des Weber'schen Gesetzes auflöst. Man findet:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right]=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{dx'}{dt}\right)$$
$$-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\left[\sum\frac{\partial x'}{\partial s'}\frac{\partial x'}{\partial t}-\sum\left[(x-x')\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial x'}{\partial t}\right)\right]\right],$$

1) Clausius, l. c. Gl. (8).

und daraus:

$$(96)\left\{\begin{aligned} X_w - \left(X_c' + \frac{\partial U_c}{\partial x}\right) = \int \frac{\mu'}{\pi a'} dK \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=2\pi} k\, d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{\delta x}{\delta t} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right. \\ \left. - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[ \sum \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \sum \left[ (x - x') \frac{\partial}{\partial s'} \left( \frac{\partial x'}{\partial t} \right) \right] \right] \right\}. \end{aligned}\right.$$

Wir wollen nun in die Gleichungen (79) und (96) die Coordinatenbestimmungen einführen, welche im Anfange dieses Paragraphen getroffen wurden. Wegen:

$$r^2 = x^2 + y^2 + (z - z')^2 + p'^2 - 2bp' \cos(\vartheta' - \vartheta) - 2ba' \cos(\varphi' + \vartheta' - \vartheta) + 2a'p' \cos\varphi'$$

ergibt sich, da $\vartheta'$ die einzige Grösse hierin ist, die von $\partial t$ abhängt:

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial t} = -\frac{b}{r^3} [p' \sin(\vartheta' - \vartheta) + a' \sin(\varphi' + \vartheta' - \vartheta)].$$

Damit liefert Gl. (78):

$$(97)\left\{\begin{aligned} X_c' + \frac{\partial U_c}{\partial x} = \int \frac{\mu'}{\pi a'} dK . b \int_{\vartheta'=0}^{\varphi'=2\pi} - k \frac{d\vartheta'}{dt} d\varphi' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos(\vartheta' + \varphi' - \vartheta) \right. \\ \left. + \frac{\sin(\vartheta' + \varphi')}{r^3} [p' \sin(\vartheta' - \vartheta) + a' \sin(\varphi' + \vartheta' - \vartheta)] \right\}. \end{aligned}\right.$$

Gl. (96) aber liefert durch die entsprechenden Substitutionen:

$$(98) \qquad X_w - \left(X_c' + \frac{\partial U_c}{\partial x}\right) = 0,$$

und dasselbe gilt für die anderen Coordinatenrichtungen. Also liefert das Weber'sche Gesetz im Berührungspunkte des angelegten Drahtes dieselben Kräfte, wie das Clausius'sche. Da es nun auch derselben Gleichgewichtsbedingung unterliegt: „Die Normalkräfte müssen sich im Berührungspunkte aufheben," so liefert es ganz den gleichen Schlusszustand des Magnets, wie jenes.

Folglich kann durch den Versuch überhaupt nur zwischen dem Riemann'schen Gesetz einerseits und den beiden Gesetzen von Weber und Clausius andererseits entschieden

werden. Eine passende Nullmethode dazu liefert uns die Bemerkung, dass der Ausdruck (97) den Factor $b$ hat, also zu Null wird, wenn wir den Berührungspunkt des ableitenden Drahtes in die $z$-Axe verlegen. Daraus geht folgender Versuch hervor:

An einer Axe von gut isolirendem Glase, die wir uns vertical gerichtet denken wollen, sei am unteren Ende ein Magnet so befestigt, dass seine zugleich geometrische und magnetische Axe zur Drehungsaxe wird. Das System werde in rotatotrische Schwingungen versetzt. Auf die Beschleunigung dieser Schwingungsbewegungen kommt es direct nicht an, wohl aber darauf, dass die erreichte Maximalgeschwindigkeit möglichst bedeutend sei; man kann also, um die Axe nicht zu sehr anzustrengen, grosse Schwingungszeiten ($^1/_2$ bis 1 Minute) und Amplituden von vielen ganzen Umläufen verwenden, etwa indem man mit Schnurlauf arbeitet. Dem unteren Pole des Magnets stehe ein zur Erde führender Draht gegenüber; eine leicht zu beschaffende Vorrichtung bewirke, dass das Ende dieses Drahtes gerade in dem Augenblicke, wo der Magnet seine Maximalgeschwindigkeit erreicht, jedesmal mit dem Pole des Magnets in Berührung gebracht und dann sofort wieder abgehoben wird. In der Nähe sei ein Condensator aufgestellt, dessen beide Platten isolirt sind. Die (halben) Schwingungen des Magnets zerfallen in rechtläufige (Sinn der Drehung identisch mit dem Sinne der Magnetströme) und rückläufige (Sinn der Drehung umgekehrt). Nach jeder rechtläufigen Drehung setze man in dem Augenblicke, wo der Magnet zur Ruhe kommt, die eine, nach jeder rückläufigen Bewegung im entsprechenden Augenblicke die andere Platte des Condensators in Verbindung mit dem Magnet. Dann ladet sich der Condensator, wenn das Riemann'sche Gesetz richtig ist; er bleibt leer, wenn eins der beiden anderen Gesetze richtig ist.

Nehmen wir an, die erste Schwingung sei rechtläufig. Nach den Gesetzen von Clausius und Weber hat der Magnet keine Wirkung auf einen Draht, der ihn gerade im Pole berührt; er hat also blos die wesentliche kinetische Ladung, deren Quantität Null ist. Kommt der Magnet zur

Ruhe, so ist sein Zustand offenbar derselbe, als ob er gar nicht berührt worden wäre; er ist ungeladen. Nach dem Riemann'schen Gesetz verschwinden die Kräfte $\partial U_r'/\partial x + X_r'$ der Gl. (88) gleichfalls, nicht aber die Kräfte (82), die von der Lage des Berührungspunktes unabhängig sind. Also nimmt der Magnet nach Riemann während der Berührung die Ladung:

$$Q = -2k\frac{d\vartheta'}{dt}M$$

an, wo für $d\vartheta'/dt$ der zur Berührungszeit herrschende Maximalwerth $d\vartheta_m'/dt$ zu setzen ist. Solange er die Geschwindigkeit $d\vartheta_m'/dt$ besitzt, ist diese Ladung nach aussen unmerklich, denn ihre Kräfte werden durch die Kräfte (82) aufgehoben. Wie aber $d\vartheta'/dt$ abnimmt, nehmen auch diese Kräfte (82) ab, und wenn $d\vartheta'/dt$ zu Null geworden ist, so ist die ganze Ladung $Q$ frei geworden, begibt sich auf die Oberfläche des Magnets und ladet ihn zum Potentialniveau $Q/C$, wenn $C$ die Capacität der Oberfläche ist. Diese Ladung wird nun abgeleitet, und dann beginnt die rückläufige Schwingung; am Ende derselben hat der Magnet jetzt offenbar die entgegengesetzte Ladung, wie vorhin, u. s. w. Er ladet den Condensator zu einer Potentialdifferenz, deren Maximum sich offenbar dem Werth $2Q/C$ nähert.

Der Magnet sei kugelförmig, vom Radius $g$. Dann ist sein Gewicht $\frac{4}{3}\pi g^3 . 7{,}8$, wenn 7,8 das specifische Gewicht des Stahls ist. Man kann ihn eventuell nach Jamin'scher Art zusammensetzen; es wird also nicht übertrieben sein, wenn wir annehmen, er sei halb gesättigt, d. h. er besitze pro Gramm etwa 50 C.-G.-S.-Einheiten von magnetischem Moment.

In magnetischem Maass ist also dann sein Moment $\frac{4}{3}\pi g^3 . 7{,}8 . 50$. Oben haben wir in electrostatischem Maass gerechnet, sodass dies Moment durch Division mit $\sqrt{k}$ auf electrostatisches Maass zu reduciren ist. Die Capacität der Kugel ist $1/g$, also wird die erreichbare Potentialdifferenz:

$$W = 4\sqrt{k}\frac{d\vartheta'}{dt} . \tfrac{4}{3}\pi g^2 . 7{,}8 . 50.$$

Möglichst grosser Durchmesser ist also vortheilhaft. Setzen wir $g = 5$ und $d\vartheta'/dt = 40\pi$, so wird:

$$W = 4 . \tfrac{1}{3} 10^{-10} . 40\pi . \tfrac{1}{3}\pi . 25 . 7{,}8 . 50$$
$$= 6{,}8 . 10^{-4},$$

d. i. rund $^1/_5$ Volt, also mit dem Condensator bequem zu beobachten. Fehlerquellen des Versuchs sind: 1) Berührung des Drahts an einer Stelle, die nicht genau in die $z$-Axe fällt — kann durch Coulissenvorrichtung auf ein verschwindendes Minimum reducirt werden; 2) Volta'sche Contactwirkungen auf dem Weg von der Erde zum Magnet, 3) Reibungseffecte im Augenblick der Berührung; dieselben werden sehr reducirt, wenn der Ableitungsdraht, wie der Magnet, vergoldet ist. (2) und (3) wirken gleichmässig auf beide Platten des Condensators, werden also nicht accumulirt. Unregelmässige Lage der Pole des Magnets ist irrelevant, da Gl. (97) nur verlangt, dass das Ende der geometrischen Axe berührt werde. Der Versuch ist demnach nicht ungünstig.

Modificationen in der Wahl des Berührungspunktes sind ohne Interesse, da sie nach allen drei Gesetzen vermöge der Gleichungen (88) und (98) denselben Effect üben; sie machen die Riemann'sche Ladung blos undeutlicher, indem sie dieselbe mit einer accessorischen, für alle drei Gesetze identischen Zusatzladung überdecken. Der vorstehende Versuch ist also der einzige, der Erfolg verspricht.

Ein gewöhnlicher galvanischer Stromkreis (Multiplicator), der in seiner Ebene um seinen Mittelpunkt rotirt, liefert ganz ähnliche Ergebnisse, wie der hier behandelte Magnet: auch er nimmt eine Riemann'sche Stromladung $Q$ an. Statt der ableitenden Berührung wäre eine Contactvorrichtung anzubringen, die im Moment, wo der rotirende Stromkreis seine Maximalgeschwindigkeit hat, den Strom für kurze Zeit herstellt und sich dann abhebt. Dies Abheben ist aber nicht möglich, ohne dass sich ein Extrastromfunke bildet, und da wir die Leitungsfähigkeit der Funkenbahn in den letzten Momenten ihrer Existenz nicht kennen, so kann niemand wissen, wieviel von der Ladung $Q$ durch den

Funken verloren geht. Das ist der Grund, weshalb ich den Versuch mit einem gewöhnlichen galvanischen Strom in § $4_b$ für unsicher erklärte.

Das am Ende von § 1 aufgestellte Programm der Untersuchung ist mit dem Vorstehenden im wesentlichen erschöpft. Auf eins ist aber noch hinzuweisen. Aus den in § 4 geführten Rechnungen ergibt sich, dass, wenn wir die Wirkungen eines bewegten Stromes, insbesondere eines bewegten Magnets, auf irgend ein Stromelement *ds* untersuchen, wir nicht blos mit der directen Einwirkung des bewegten Stromes (Magnets) auf *ds* zu thun haben, sondern dass bei den Gesetzen von Riemann und Clausius ausserdem noch die Wirkungen einer „kinetischen Ladung" zu berücksichtigen sind, welche durch die Bewegung im thätigen Strom oder Magnet erzeugt wird. Wir haben also nicht blos mit der directen Wirkung von Strom auf Stromkreis, sondern auch mit der Wirkung freier Electricität auf einen Stromkreis *s* zu thun. Und daraus folgt, dass der Satz: „Zwei geschlossene Stromkreise üben nach allen drei Grundgesetzen identische Wirkungen aufeinander," im Falle bewegter Ströme, insbesondere im Falle bewegter Magnete nicht mehr unbedingt anwendbar ist. Damit eröffnet sich der Untersuchung ein neues Feld. Das soll aber einer künftigen Mittheilung vorbehalten bleiben.

§ 5. Schluss: Zusammenstellung der Resultate; ihre Bedeutung. Es gibt eine Anzahl von Versuchen, die zwischen den drei Grundgesetzen zu entscheiden gestatten.

Die besten sind folgende:

a) Ladung und Entladung eines metallenen Hohlkörpers, in dem ein Magnet an einem Coconfaden so suspendirt ist, dass seine magnetische Axe vertical hängt. Der Magnet erleidet nach Clausius keine Wirkung, nach Weber einen sehr schwachen, nach Riemann einen dreimal stärkeren rotatorischen Stoss. (§ 2).

b) Rotatorische Schwingungen eines möglichst grossen isolirten Magnets und Ableitung desselben von dem Punkt, wo die Rotationsaxe seine Oberfläche schneidet, in dem Augenblick, wo er seine Maximalgeschwindigkeit hat. Wenn

er zur Ruhe kommt, findet man ihn nach Riemann geladen, nach den beiden anderen Gesetzen ungeladen. (§ $4_c$).

Weniger gut, aber mit ausserordentlichen Mitteln vielleicht noch erreichbar sind folgende Versuche:

c) Rotation einer stark electrisirten Scheibe, wie bei dem Rowland'schen Versuch, während ein ruhender Drahtring so befestigt ist, dass seine Medianebene durch die Rotationsaxe geht. Nach Weber entsteht in dem Ring ein stationärer Strom, nach den beiden anderen Gesetzen nicht. (§ 3).

d) Rotation eines kreisförmigen Multiplicators, entweder in einem magnetischen Feld oder mit einem Commutator der den im Ring fliessenden galvanischen Strom nach jeder halben Drehung umkehrt. Die Axe der Drehung ist horizontal zu legen, und in der Horizontalebene, welche durch die Axe geht, ein fein suspendirter polar electrischer Körper anzubringen. Nach Weber wird derselbe abgelenkt, nach Riemann und Clausius nicht. (§ $4_a$).

Als hoffnungslos sind zu verwerfen 1) alle Versuche über geokinetische Wirkungen nach dem Clausius'schen Gesetz, 2) alle Versuche, in denen blos freie Electricität vorkommt.

Was nun die Bedeutung der Versuche angeht, so werden sie zunächst gestatten, der Frage näher zu treten, ob das wahre electrodynamische Grundgesetz ein Relativ- oder ein Absolutgesetz ist. Diese Frage scheint mir wichtiger, als der mehr formelle, von der mathematischen Behandlung bedingte Gegensatz zwischen Punkt- und Potentialgesetzen. Auf dem Gebiete der Punktgesetze liegt der Streit zwischen Relativ- und Absoluttheorie klar vor: das Weber'sche Gesetz ist das reine Relativgesetz, das Clausius'sche ist vom ausgesprochensten Absoluttypus, das Riemann'sche trotz seiner relativistischen Form in Wirklichkeit ein Absolutgesetz, weil nach ihm zwei Punkte, $e$ und $e'$, die in einem rotirenden Coordinatensystem gegeben sind, anders aufeinander wirken, als dieselben Punkte, wenn das Coordinatensystem unter übrigens gleichen Umständen ruht. Auf dem Gebiet der Potentialgesetze ist der Streit zwischen Relativ- und Absolutgesetzen zur Zeit noch latent, aber im Princip

ist er dort gleichfalls vorhanden. Wäre er an irgend einer Classe von Versuchen entschieden, so wäre damit ein wesentlicher Schritt gethan. Im übrigen glaube ich, dass die bestehenden Punktgesetze auf dem Gebiet, wo wir uns hier bewegen, in erster Linie als heuristische Hypothesen aufzufassen sind: sie zeigen uns, wo die Versuche liegen, die gemacht werden müssen, wenn wir bei Feststellung des definitiven Grundgesetzes nicht mehr mit Annahmen, sondern mit Thatsachen rechnen wollen. Und deshalb müssen die oben angegebenen Versuche a) bis d) möglichst vollständig gemacht werden, auch wenn z. B. schon der leichteste Versuch (a) die Entscheidung zwischen den drei oben behandelten Gesetzen herbeiführt. Insbesondere möchte ich auch den in § 2 nur flüchtig berührten Versuch dringend zur Ausführung empfehlen: Es ist zu untersuchen, ob ein isolirter Magnet im Augenblick seiner Entstehung electroskopische Wirkungen übt. Existiren solche Wirkungen, so hängen sie vom Stoff des Magnets ab; also wäre vorerst Eisen, Cobalt und Nickel zu untersuchen, dann aber auch isolirende paramagnetische Substanzen, und schliesslich der Vollständigkeit wegen sogar diamagnetische, Wismuth, schweres Glas, Ebonit oder Schellack.

Ich selbst kann mich wegen unzureichender Mittel nicht mit der Ausführung der Experimente befassen.

---

## VI. *Verallgemeinerung der Wheatstone'schen Brücke; von O. Frölich.*

In der Wheatstone'schen Brücke enthalten bekanntlich die vier Seitenzweige blosse Widerstände (s. Fig. 1), der eine Diagonalzweig das Galvanometer, der andere die Batterie; herrscht beim Schliessen des Batteriezweiges im Galvanometer der Strom Null, so gilt die Proportion der Widerstände der Seitenzweige:

$$w_1 w_3 = w_2 w_4 .$$

An demselben Stromschema sind Methoden angegeben worden, bei welchen in einen Seitenzweig eine Batterie eingeschaltet wird; ich erwähne namentlich die Methode von Mance und eine zweite, welche von Hrn. Lutteroth angeregt und von Siemens und Halske in die Technik eingeführt wurde.

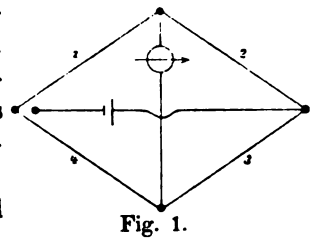


Fig. 1.

Bei der ersteren Methode wird in den zu schliessenden und zu öffnenden Diagonalzweig keine Batterie eingeschaltet, wohl aber bei der letzteren; nach beiden Methoden herrscht jene Proportion der Widerstände der Seitenzweige, wenn im Galvanometerzweige beim Schliessen und Oeffnen des anderen Diagonalzweiges dieselbe Stromstärke herrscht. Beide Methoden sind theoretisch richtig.

In diesem Sachverhalt erblickte ich die Andeutung, dass hier ein allgemeinerer Satz zu Grunde liege, von welchem die genannten Methoden nur specielle Fälle bilden, und fand denselben auch.

Der allgemeinere Satz lautet:

Wenn in dem Wheatstone'schen Stromschema in sämmtlichen sechs Zweigen beliebige electromotorische Kräfte wirken, und beim Schliessen und Oeffnen des einen Diagonalzweiges die Stromstärke in dem anderen Diagonalzweig dieselbe bleibt, so herrscht zwischen den Widerständen der Seitenzweige die Proportion:

$$w_1 w_3 = w_2 w_4,$$

oder Gleichheit der Producte der gegenüberliegenden Seitenwiderstände.

Der Beweis ist der folgende:

Fig. 2 stellt das System bei geöffnetem, Fig. 3 dasselbe bei geschlossenem Diagonalzweig dar; die Stromrichtungen sind willkürlich angenommen, die electromotorischen Kräfte: $e_1$, $e_2$, $e_3$, $e_4$ in den Seitenzweigen, $e$, $E$ in den Diagonalzweigen, als in der Richtung der Strompfeile wirkend angenommen; die

Widerstände seien $w_1$, $w_2$, $w_3$, $w_4$ für die Seitenzweige, $w$, $W$ für die Diagonalzweige.

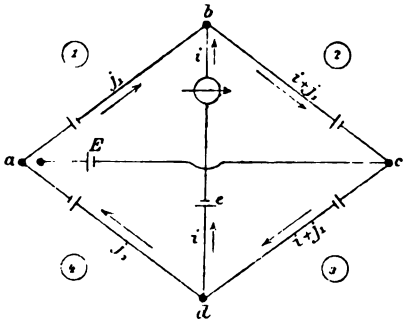



Fig. 2.

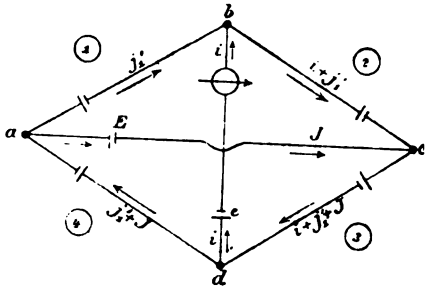



Fig. 3.

Bedeutet in Schema 2: $j_1$ den Strom im Zweig 1, $i$ denjenigen im Galvanometerzweig, so setzen sich die Ströme in den übrigen Zweigen aus diesen beiden in der in der Figur angegebenen Weise zusammen, wie sich aus dem einen Kirchhoff'schen Gesetze und den angenommenen Stromrichtungen ergibt. In ähnlicher Weise sind in Fig. 3 die Stromstärken bezeichnet, wobei $j_1'$ der Strom im Zweige 1, $i$ derjenige im Galvanometerzweige, der gleich sein soll wie in Schema 2, und $J$ der Strom in dem anderen Diagonalzweige.

Wendet man den zweiten Kirchhoff'schen Satz in beiden Schemas auf die Dreiecke $abd$ und $bcd$ an, so erhält man die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
e_1 - e + e_4 &= j_1 w_1 - iw + j_1 w_4, \\
e_1 - e + e_4 &= j_1' w_1 - iw + (j_1' + J) w_4, \\
e_2 + e_3 + e &= (i + j_1) w_2 + (i + j_1) w_3 + iw, \\
e_2 + e_3 + e &= (i + j_1') w_2 + (i + j_1' + J) w_3 + iw.
\end{aligned}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen ergibt sich:

$(j_1 - j_1')(w_1 + w_4) = Jw_4$, aus den beiden letzten:
$(j_1 - j_1')(w_2 + w_3) = Jw_3$; durch Division erhält man:

$$\frac{w_1 + w_4}{w_2 + w_3} = \frac{w_4}{w_3} \qquad \text{und hieraus:} \qquad w_1 w_3 = w_2 w_4.$$

Die Bedeutung dieses Satzes liegt darin, dass vermittelst desselben die Widerstände auch von Körpern sich messen

lassen, die zugleich die Sitze von electromotorischen Kräften sind. Von den Anwendungen hebe ich im Folgenden diejenigen hervor, die mir die wichtigsten scheinen.

Bei genauen Widerstandsmessungen von Normalen kommt es vor, dass das Galvanometer einen kleinen constanten Strom anzeigt, ohne dass die Batterie geschlossen wird; dieser Strom, welcher meist von thermoelectrischen Differenzen herrührt, braucht, nach obigem Satz, nicht entfernt zu werden, sondern man hat das Gleichgewicht nur so zu suchen, dass derselbe Strom auch bei Schliessung des Batteriezweiges auftritt.

Die Bestimmung des Widerstandes constanter Elemente und Batterien ergibt sich unmittelbar und fällt mit den im Eingang erwähnten beiden Methoden zusammen.

Die schwierigste, aber auch wichtigste Anwendung des Satzes ist die Widerstandsbestimmung in einem Körper, bei welchem electromotorische Kraft und Widerstand wesentlich von der in dem Körper herrschenden Stromstärke abhängt, als dessen Typus die Zersetzungszelle betrachtet werden kann.

Auf diese Fälle eine der gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung des Batteriewiderstandes anzuwenden, geht nicht an, weil bei allen diesen Methoden zwei Ströme von beträchtlich verschiedener Stärke in jenem Körper zur Anwendung kommen, electromotorische Kraft und Widerstand sich also erheblich ändern, während sie in jenen Methoden als constant vorausgesetzt sind.[1])

Auch in der vorliegenden Methode sind die beiden Ströme, welche beim Oeffnen und Schliessen des Diagonalzweiges den in einem Seitenzweig eingeschalteten, zu messenden Körper durchströmen, verschieden; ihr Unterschied kann jedoch beliebig klein gemacht werden, was bei den anderen Methoden nicht möglich ist.

Nach unserem Satze ist es nämlich auch erlaubt, in den Galvanometerzweig eine Batterie einzuschalten; man kann also auch diese Einschaltung dazu benutzen, um den in diesem

1) Die Behauptung von Maxwell (Electricity and Magnetism Vol. I, p. 411), dass die Mance'sche Methode die einzige sei, bei welcher der das Element passirende Strom sich gleich bleibe, ist nicht richtig.

Zweige ohne Batterie herrschenden Strom beinahe ganz zu compensiren, sodass das empfindlichste Galvanometer angewendet werden kann, wenn auch in den Seitenzweigen die stärksten Ströme kreisen. Hierdurch wird es aber andererreits möglich, in dem zu schliessenden und zu öffnenden Diagonalzweig ebenfalls nur ganz schwache Ströme zu verwenden; die Differenz der Ströme in den Seitenzweigen, bei Schliessung und Oeffnung des Diagonalzweiges, kann also beliebig klein gemacht werden.

Endlich kann man den Diagonalzweig einmal so wählen, dass der Strom in dem Seitenzweig, der den zu messenden Körper enthält, verstärkt wird, das andere Mal so, dass jener Strom geschwächt wird; das Mittel aus diesen beiden Messungen dürfte alsdann wenig von der Wahrheit abweichen.

Voraussetzung der Anwendbarkeit der Methode ist natürlich, dass der Körper sich während der Messung garnicht ändert oder nur in der Weise, dass die Messungen den Veränderungen folgen können.

Vorversuche an einem aus Blei hergestellten Accumulator haben gezeigt, dass die Methode anwendbar ist; beobachtet man zugleich Spannung und Strom an der Zersetzungszelle, so lässt sich die Grösse der electromotorischen Gegenkraft berechnen. Bei einem Wasserzersetzungsapparat mit Platinblechen scheint es schwierig, constante Verhältnisse zu erzielen.

Dass der Erdwiderstand, wie er bei Blitzableitern, Telegraphen und Telegraphenanlagen, electrischen Bahnen u. s. w. gemessen werden muss, sich auf diese Weise genau bestimmen lässt, ist nicht zu bezweifeln.

Auch ist es angezeigt, diese Methode bei Widerständen des menschlichen und thierischen Körpers zu versuchen; man würde sich vielleicht auf diesem Wege von der Anwendung unpolarisirbarer Electroden unabhängig machen.

Ferner eröffnet diese Methode einen Weg, um bei Condensatoren und Kabeln den wirklichen Widerstand zu bestimmen; allerdings darf alsdann dieser letztere nicht so gross sein, dass sich die Brückenmessung nicht mehr anwenden lässt. Auch hier gelangt man, wie bei der Zer-

setzungszelle, auf diese Weise zur Kenntniss der im Condensator auftretenden electromotorischen Kräfte gelangen.

Eine mehr technische Anwendung betrifft die Messung des Widerstandes des rotirenden Ankers einer Dynamomaschine. Dieser Widerstand erscheint nämlich infolge der Selbstinduction beim Passiren der Bürsten grösser, als bei dem ruhenden Anker; Versuche dieser Art sind bei Siemens und Halske mehrfach mit gutem Erfolge angestellt worden.

Die interessanteste Anwendung bildet vielleicht die Widerstandsbestimmung des electrischen Lichtbogens. Eine solche ist bereits von Hrn. V. v. Lang mittelst der einfachen Wheatstone'schen Brücke und zwei gleichzeitig brennenden electrischen Bogenlichtern ausgeführt worden; die vorliegende Methode gestattet die Bestimmung bei einem einzigen Bogen. Versuche dieser Art bieten allerdings erhebliche Schwierigkeiten wegen der grossen Veränderlichkeit des Bogens; indess ist bei Siemens und Halske auf diese Weise der Widerstand eines Bogens von 1—2 mm Länge bei 5—10 Ampère Stromstärke auf 0,3 bis 0,7 Ohm bestimmt worden, und es wird dadurch das Resultat von Hrn. v. Lang bestätigt, dass der Lichtbogen eine electromotorische Gegenkraft von ca. 40 Volt entwickele.

---

## VII. *Akustische Experimentaluntersuchungen; von F. Melde in Marburg.*

Dritte Reihe.[1])

(Hierzu Taf. II Fig. 1—9.)

### Schwingungen von Rotationsflächen.

23. Zu den Rotationsflächen, oder mehrfach besser bezeichnet, Rotationskörpern gehören in akustischer Beziehung mannigfach verschiedene Formen. Es gehören hierher die eigentlichen Glocken, ferner kreisförmige Cylinder und weiterhin die kreisförmigen Kegelflächen oder, wenn

1) Fortsetzung von Wied. Ann. 24. p. 497—522. 1885.

man will, Trichter. Diese Formen in Metallguss oder Metallblech oder auch in Glas hergestellt, können alle entweder möglichst dünnwandig sein oder auch dickwandiger vorkommen, wie ja das letztere besonders bei den eigentlichen Kirchenglocken der Fall ist. Aber mit all diesen Formen ist der Abschluss nicht gemacht, vielmehr können wir noch unendlich viel andere uns vorstellen, die ebenfalls als Rotationsformen zu betrachten sind. Will man einen gemeinsamen Namen für alle diese schwingenden und tönenden Körper gebrauchen, so wird der Name „glockenförmige Körper" immer noch der entsprechendste sein. Denn wie sie auch gestaltet sein mögen: Grundbedingung bleibt für alle, wenn sie in der Hauptsache dieselben Schwingungserscheinungen zeigen sollen, dass sie nach einer Seite hin wenigsten ziemlich geschlossen, und nach der anderen Seite hin ganz offen sind.

Die akustische Grunderscheinung bei all diesen Körpern besteht nun bekanntermassen darin, dass sie mit einer geraden Anzahl Knotenlinien, welche längs je einer Erzeugungslinie verlaufen, auftreten. Diese Knotenlinien können in der mannigfachsten Weise sichtbar gemacht werden, und habe ich in einer früheren Abhandlung [1]) und insbesondere in meiner „Akustik" [2]) mancherlei mitgetheilt, was hier nicht wiederholt werden soll. Im Folgenden soll es sich vielmehr um neue Erscheinungen handeln.

24. Die glockenförmigen Körper bieten dadurch ein erhöhtes Interesse, weil bei ihnen mit Leichtigkeit sich auch Flüssigkeitsbewegungen verfolgen lassen, deren Formen mannigfacher Art sind. Es treten hierbei eigenthümliche Strömungen, Wirbel, Sternfiguren und Kräuselungen auf, von denen verschiedene Eigenthümlichkeiten theils von anderen, theils von mir bereits früher besprochen worden sind. Alle diese interessanten Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhang mit den Knotenlinien der schwingenden Körper. Um diese Knotenlinien ihrer Lage nach dauernd sicht-

1) F. Melde, Pogg. Ann. **59.** p. 43—59. 1860.
2) F. Melde, „Akustik", Leipzig, Brockhaus 1883. p. 219—234.

bar zu machen, so, dass hierbei eine deutliche graphische Darstellung auf einem Streifen Papier erhalten wird, der sich hernach leicht abnehmen und zu weiterer Demonstration verwenden lässt, kann man in einfacher Weise wie folgt verfahren. Der Papierstreifen wird etwa 3 cm breit von einer Papiersorte abgeschnitten, die nicht zu dick ist und insbesondere auf der Länge, welche für die Contour des betreffenden cylindrischen Gefässes in Betracht kommt, keine Umbiegung, resp. keinen Knick besitzt. Ein solcher Papierstreifen wird auf einer Seite mit dünner Gummilösung oder dünnem flüssigen Leim und an dem einen Ende mit stärker klebendem Gummi oder Leim auf einer Strecke von etwa 1 cm überstrichen. Sodann sucht man einen solchen Streifen an der Innenwand des Toncylinders so anzukleben, dass nirgends mehr eine Falte sich zeigt und die Enden gut zusammenhalten. Als Cylinder können Glasglocken, Glasstülpen und namentlich auch Blechcylinder verwendet werden. Erstere sind dann zu verwenden, wenn man mehr die tieferen Obertöne, also namentlich den ersten mit vier und den zweiten mit sechs Schwingungsknoten berücksichtigen will.

Zum Gelingen der hier in Betracht kommenden Versuche empfiehlt sich nun eine schwerer bewegliche Flüssigkeit besser wie eine zu leicht bewegliche. Man wird demgemäss nicht Alkohol verwenden, auch nicht Wasser, sondern besser Zuckerlösung, Leimwasser oder Stärkewasser. Am einfachsten ist es hierbei, einige Stücke Leim in heissem Wasser aufzulösen. Der Grund, weshalb man gerade weniger leichtflüssige Flüssigkeiten zu nehmen hat, ist der, dass sich an den Wänden des schwingenden Cylinders, und zwar an den Stellen der Schwingungsmaxima Erhöhungen der Flüssigkeiten bilden sollen, dass aber nicht auch gleichzeitig die Tropfenfontänen zu Stande kommen, welche hinlänglich bekannt sind, und welche gerade dadurch, dass sie nicht blos nach der Mitte des Gefässes, sondern auch nach der über dem Niveau der Flüssigkeit noch in Betracht kommenden Cylinderwand hin die Tropfen schleudern, die Sache gerade stören, welche man zu realisiren bestrebt ist.

Da auf dem weissen Papierstreifen, der an der inneren

Cylinderwand herumläuft, nun eine Wellencurve dauernd gezeichnet werden soll, so ist weiter nöthig, dass die Flüssigkeit mit einem intensiv wirkenden Farbstoffe gefärbt wird. Man kann hierzu sehr wohl Sandelholz oder Pikrinsäure oder Anilinroth u. s. w. verwenden.

Von besonderer Wichtigkeit ist es ferner, dass das Einfüllen der Flüssigkeit in den Cylinder so geschieht, dass keine Tropfen in die Höhe springen und so vor dem Schwingen des Cylinders aufs Papier gelangen. Es muss demgemäss die Flüssigkeit sorgfältig an einer Glasröhre herunter gegossen werden. Noch bequemer aber verwendet man einen jetzt häufig im Handel vorkommenden Stechheber, der unten in einer kugeligen, resp. birnförmigen Erweiterung endet. Die Fig. 1 zeigt die ganze Anordnung und hilft die Methode weiter erläutern. $V$ stellt den Toncylinder dar, der durch ein Streichstäbchen $f$ hernach zum Tönen gebracht wird; $H$ ist der Stechheber, in welchen von oben mittelst des Trichterchens $t$ ganz langsam die Füllflüssigkeit eingegossen wird, bis sie etwa auf 1 bis 2 cm den unteren Rand des weissen Papierstreifens $\sigma$ überragt, etwa eben soweit das Papier nach dem Rand des Toncylinders hin freilässt und in einer möglichst scharfen Contour auf diesem abschliesst. Ist dies geschehen, so entfernt man zunächst das Trichterchen $t$ und streicht, während der Stechheber in unveränderter Lage verbleibt, den Cylinder an, sodass er möglichst blos einen Ton und diesen auch in möglichster Intensität hören lässt. Hierbei bildet sich dann als neue Contour auf dem Papier eine Art Wellenlinie, welche unverdorben erhalten werden muss, und eben dieses Unverdorbenbleiben erreicht man sehr gut, wenn man nach dem Zustandekommen der Wellenfigur den Stechheber oben verschliesst und ihn ganz vorsichtig und langsam vertical heraushebt. Man nimmt hierbei ein Quantum Flüssigkeit weg, ihr Niveau sinkt, und die Wellenfigur ist gerettet. Soll die Flüssigkeit zum Freilegen des ganzen Papierstreifens noch mehr sinken, so taucht man zum zweiten mal den leeren Stechheber langsam ein, verschliesst ihn oben wieder und hebt die zweite Portion Flüssigkeit heraus und so zum dritten oder vierten mal, wenn es nöthig sein sollte. Hierauf hat man zum Zwecke

der weiteren Demonstration den Papierstreifen abzulössen, und empfiehlt es sich, nach der Ablösung ihn zunächst in einen geraden Streifen zu verwandeln, entweder so, dass man die beiden zusammengeleimten Enden löst, oder auch so, dass man ihn einfach an der Stelle eines Knotens oder eines Schwingungsmaximus mit einer Scheere durchschneidet, wodurch man sofort die beiden Enden so hat, wie sie während des Schwingens zusammengehörten, und somit also der Streifen in seiner Länge den inneren Umfang des Cylinders genau darstellt.

25. Es gibt eine andere Art den Schwingungsvorgang auf der Oberfläche der Füllflüssigkeit darzustellen, welche zu einer sehr schönen Erscheinung führt. Giesst man nämlich in einen Blechcylinder oder in eine Glasstülpe reines Wasser und sorgt dafür, dass dieses Wasser die innere Gefässwand vollkommen benetzt, und dass also hier ringsherum capillare Ascension stattfindet, so lässt sich auf diese Wasserfläche eine leichtere Flüssigkeit und namentlich eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit in geringer Menge giessen. Es kann dies auch wieder recht zweckmässig mittelst eines Stechhebers geschehen. Die Menge dieser aufgegossenen Flüssigkeit muss so gross sein, dass sie eine Kreisfläche bedeckt, deren Rand noch etwa 1 bis 2 cm von der Cylinderwand entfernt ist. Man lässt dieser Ueberlagerung die nöthige Zeit und kann auch vielleicht durch ein Glasstäbchen die Contour der leichteren Flüssigkeit noch ein wenig regelmässiger machen, falls sie nicht von selbst diese Regelmässigkeit erreichen sollte. Jedenfalls bleibt es für das volle Gelingen des Versuchs erforderlich, dass nicht etwa die aufgegossene Flüssigkeit über das Wasser hinweg an einer Stelle die Gefässwand erreicht und hier zum Anhaften kommt. Als Flüssigkeit, die aufs Wasser gegossen werden kann, habe ich Petroleum sehr geeignet gefunden, doch zweifle ich nicht, dass auch andere Flüssigkeiten, z. B. Oel, hier zu brauchen sind.

Fig. 2 versinnlicht die Erscheinung für den zweiten Oberton mit sechs Knotenstellen. Bei *o* ist das Streichstäbchen befestigt, so, dass also *o* auch der Stelle eines Schwingungsmaximums des Cylinders entspricht. An diesen Stellen finden Ströme nach der Cylinderwand hin statt, und sind diese die

Ursache, dass auch die sternförmige Figur an ihnen sich der Wand nähert; an den Stellen der Schwingungsminima erfolgen die Ströme von der Cylinderwand weg, dem entsprechend hier die Einbuchtungen erzeugt werden.

Lässt man das Petroleum mehrere Stunden auf dem Wasser stehen, so gelingt der Versuch nicht mehr vollständig. Denn es haftet dann das erstere schon mehr am Wasser, und die Figur wird verzerrt. Es gehört also zum Gelingen des Versuchs, dass die aufgegossene Flüssigkeit sich nicht im mindesten mit der Hauptflüssigkeit mischt, resp. gar keine Synaphie hierzu besitzt. Benzin auf Wasser habe ich nicht brauchbar gefunden, weil ersteres sich zu rasch völlig ausbreitet, zu leicht die Gefässwand erreicht und hier sich an die letztere anheftet.

26. Die Strömungen, welche sich auf der Oberfläche der in einen glockenförmigen Körper eingegossenen Flüssigkeit bilden, habe ich früher schon besprochen.[1]) Diese Strömungen lassen sich durch verschiedene feine Pulver, namentlich Lycopodium, Korkpulver und Schwefelblumen sehr gut sichtbar machen. Hierbei kann man so verfahren, dass die Stromsysteme auch mehr oder weniger dauernd sichtbar verbleiben. Diese Strömungen sind sehr interessant, und kommen bei ihnen verschiedene Figuren auf der Oberfläche der Füllflüssigkeit zu Stande, von denen ich einige näher darstellen will. Zur regelrechten Ausbildung der Ströme ist unbedingt erforderlich, dass vor dem Anstreichen des Cylinders die Füllflüssigkeit vollkommen ruhig geworden ist. Denn wenn diese z. B. rotirt, so folgen die Pulvertheilchen beim Anstreichen zweien Strömungen, und die von der eigentlichen Vibration erzeugte Strömung kommt nicht rein zur Wirkung. Ferner ist es nicht einerlei, welche Flüssigkeit man verwendet. Auch zu den jetzt näher zu beschreibenden Versuchen eignet sich eine weniger leicht bewegliche Flüssigkeit besser, und verwendete ich daher die unter 24 bezeichnete gefärbte Leimflüssigkeit, zu deren dunklem Untergrund das gelbe Lycopodium, resp. der Schwefel einen schönen Contrast bildet. Doch ist diese Flüssigkeit

1) F. Melde, Pogg. Ann. **109.** p. 633—339. 1860 u. „Akustik" p. 228.

keineswegs etwa nur allein brauchbar, vielmehr lässt sich Wasser auch sehr wohl benutzen. Der verwendete Cylinder besteht in einer geraden kreisförmigen cylindrischen Glasstülpe mit ziemlich ebenem Boden, an dem auch ein Glasknopf als Handhabe vorhanden ist. Der innere Durchmesser der Stülpe beträgt 23 cm, die Höhe der Cylinderwand 10 cm, die Dicke 2 mm. Vor dem Eingiessen der Flüssigkeit setzt man die Stülpe einfach auf eine etwa 8 cm im Durchmesser haltende, starke und hinreichend tiefe Pappschachtel, die ihrerseits auf ein mit drei Stellschrauben versehenes Brett zu stehen kommt, damit man im Stande ist, die Oberfläche der Flüssigkeit möglichst parallel zum oberen Rande des Cylinders zu stellen, um auch hierdurch eine möglichste Regelmässigkeit der Strömungsfiguren zu erreichen.

Eine bestimmte Stromfigur wird nun in folgender Weise erhalten. Auf einer runden Scheibe Glanzpape werden ca. 2 cm vom Rande entfernt mittelst eines Locheisens Löcher eingeschlagen, sodass diese einen Löcherkranz bilden. Sodann wird diese Scheibe auf den Rand des Glascylinders gelegt, nachdem dieser vorher mit Flüssigkeit bis etwa 3 mm unter den Rand mit Flüssigkeit angefüllt wurde. Der Durchmesser der Pappscheibe wird gerade so gross wie der äussere Durchmesser des Glascylinders genommen. Nunmehr bestäubt man, jedoch erst dann, nachdem die Flüssigkeit vollkommen ruhig geworden ist, die Stellen des Lochkranzes möglichst regelmässig mit Lycopodium oder Schwefelblumen. Das Pulver fällt auf die Flüssigkeit und bildet auf ihr einen ziemlich continuirlichen Staubring, der sich wohl auf eine einfachere Weise in Regelmässigkeit nicht herstellen lässt. Sofort streicht man nun ganz leise den Cylinder an, wobei man sicher sein muss, dass der Ton, den man haben will, alsbald allein und ohne Beimengung anderer Obertöne erscheint. Fast wie hingezaubert bildet der Staubring einen Stern der Fig. 3. Die Figur entspricht aufs genaueste der Fig. 2, indem die Spitzen des Sterns Fig. 3 durch Ströme nach der Cylinderwand hin und die Ausbuchtungen des Sternes durch Ströme von der Cylinderwand weg zu Stande kommen. Die Pfeilrichtungen der Fig. 3 werden die Art der Ströme, welche die Sternfigur erzeugen,

versinnlichen, und wird man sich ein Bild von dem gesammten Stromsystem nach den Pfeilrichtungen, wie sie in den beiden benachbarten Sextanten um *o* gezeichnet sind, für die ganzen sechs Felder der Figur vorstellen können. Es sind Wirbelbewegungen, die sich aus dem Anblicke der Figur besser erkennen lassen, als Worte dies zu schildern vermögen. In der oben citirten Abhandlung[1]) habe ich bezüglich dieser Ströme, Wirbel und einigen damit zusammenhängenden Erscheinungen weitere Bemerkungen gemacht.

27. Was wird nun aus der Stromfigur, wenn man, von dem Stadium der Fig. 3 ausgehend, weiter und immer stärker streicht? Die Erscheinung, die hierbei eintritt, kann vorausgesehen werden. Denn die Wirbelströme werden in ihrem Sinne die einzelnen Lycopodiumflocken weiter herumbewegen und hierbei die benachbarten Flocken auch vielfach voneinander trennen, sodass bald eine zusammenhängende Contour des Lycopodiums, wie sie die Fig. 3 zeigt, nicht mehr vorhanden ist. Der Grund dieses Zerreissens der Stromcontouren liegt aber nur im Mangel an Masse des Lycopodiums, und muss man deshalb zu den jetzt zu beschreibenden Erscheinungen mehr Lycopodium aufstreuen und die Pappscheibe ganz weglassen. Es zeigte sich aber, dass anstatt Lycopodium andere feine Pulver viel besser verwendet werden konnten, und zwar schwere Pulver. Als solche eignet sich vorzüglich Schwefel und namentlich Mennige. Diese Pulver haben nämlich die Eigenthümlichkeit, dass, wenn sie auch ganz nahe an der inneren Cylinderwand auf die Flüssigkeit aufgestreut werden, sie sich doch nach der Mitte des Gefässes hin vom Rande entfernen, einfach der Schwere folgend, welche sie die schiefe Flüssigkeitsbahn hinab bewegt, bis sie an Stellen gelangen, wo die Flüssigkeitsoberfläche sehr nahe als horizontal angenommen werden muss. Die verschiedenen Pulver erhalten sich bezüglich der Weite, in der sie sich von der inneren Cylinderwand zurückziehen, verschieden. Lycopodium entfernt sich am wenigsten, bei Schwefel beträgt diese Weite etwa 1 cm, bei Mennige wohl $1^1/_2$ cm. Hat sich nach dem ersten Aufstreuen ein etwa

1) F. Melde, Pogg. Ann. **109.** p. 633. 1860.

2 bis 3 cm breiter continuirlicher Pulverring gebildet, so streicht man erst einmal stark an, damit die ganze Oberfläche in Strömung und Wirbel geräth, wobei sich bald eine gleichmässige Vertheilung des Pulvers über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit einstellt, und nach der Ruhe die Oberfläche das Aussehen der Fig. 4 darbietet. In lauter kleinen Flöckchen liegt das Pulver auf der Oberfläche und lässt nach der Gefässwand hin einen Ring der Flüssigkeit frei. Streicht man nun leise an, so setzt sich das Pulver nach den Stellen *o* der Schwingungsmaxima hin in Bewegung, kehrt hier je nach beiden Seiten um und bildet je einen Wirbel, so, dass bald das Ganze das Bild der Fig. 5 darbietet. Streicht man nun aber weiter, so rückt mehr und mehr Pulver an den Rand des Glases heran, und bald gewinnt das Ganze das Aussehen von Fig. 6 indem zwölf Wirbel sich erkennen lassen der Art, dass nach den Schwingungsmaximis hin sechs Ströme gehen, die je sich hier in zwei Ströme theilen, welche je ihrerseits von den Stellen *n*, also von den Knotenstellen aus nach dem Inneren zurückströmen. Hierbei bleiben an diesen Stellen *n* kleine dreieckige Pulverhäufchen, namentlich wenn Lycopodium verwendet wird (was sich übrigens, wie bemerkt, hier weniger wie Mennige eignet), liegen, die ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Lage der Knotenlinien bilden, und auf welche Häufchen ich bereits früher[1]) aufmerksam gemacht habe.

Streicht man jetzt aber stärker und stärker, so tritt eine sehr interessante Erscheinung ein. An den Schwingungsmaximis nämlich springen Tropfen in die Höhe, die bekannten Fontainen bildend; das Pulver kann sich an diesen Stellen nicht mehr erhalten; die Wirbelbewegungen bei den Knotenstellen werden auf einen schmaleren Raum zusammengedrängt, und es erscheint das Ganze wie in Fig. 7 dargestellt. Es tritt also die merkwürdige Erscheinung ein, dass die Strahlenenden des sechsfachen Sterns nicht wie in Fig. 2 oder Fig. 3 an die Stellen der Schwingungsmaxima, sondern an die der Schwingungsminima zu liegen kommen. Da hierbei von ausgedehnteren Flächenstücken an den Schwingungsmaximis das Pulver ganz hinweggedrängt wird und sich nun im ganzen auf einer kleineren Fläche

1) F. Melde, Pogg. Ann. **109.** p. 633. 1860.

wie in Fig. 6 verbreitet, so nimmt der Stern der Fig. 7 noch mehr ein gleichmässigeres Aussehen an, indem die einzelnen Pulverflocken eng zusammenrücken und so eine fast continuirliche sternförmige Pulverdecke bilden. Die Grenzbogenstücke, welche von *n* nach *n* hin die Stellen der Schwingungsmaxima umziehen, zeigen zahlreiche kleine, rasch sich drehende Wirbelchen, wie ja überhaupt das ganze Phänomen, obwohl bei der ersten Betrachtung sehr einfach, bei näherer aber als eine sehr complicirte Strömungsform sich zu erkennen gibt.

28. Von besonderem Interesse bei den Schwingungen cylinderförmiger Gefässe, falls dieselben mit Flüssigkeiten ganz oder theilweise gefüllt sind, können weiterhin die Erscheinungen der Resonanz erachtet werden, welche dann eintreten, wenn ein zweiter in einen ersten Cylinder hineingestellter Cylinder durch Anstreichen des ersten und unter Vermittelung der Schwingungen durch die Flüssigkeit ebenfalls zum Schwingen gebracht wird. Die hierher gehörenden Erscheinungen sind mannigfacher und zum Theil überraschender Natur. Ebenso werden sie gestatten, auch Einblicke in eine ganze Reihe von anderen akustischen Erscheinungen zu thun, die bisher auch noch nicht näher ins Auge gefasst wurden, obwohl sie dies hinreichend verdienen.

Eine hierher gehörende Erscheinung habe ich bereits in meiner „Akustik" beschrieben[1]), und besteht sie darin, dass durch die Füllflüssigkeit hindurch eine Oberschwingung des inneren Cylinders erregt wird, die mit einer anderen Oberschwingung des äusseren Cylinders unisono klingt, also z. B. die erste des inneren und die dritte des äusseren Cylinders. Bevor ich jedoch auf diesen Gegenstand der Weitererregung von Schwingungen eines zweiten Cylinders eingehe, muss ich einige andere Erscheinungen besprechen, welche sich zunächst auf die Schwingungen eines Cylinders beziehen.

29. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass insbesondere auch die glockenförmigen Körper, wenn sie im Innern oder Aeussern mit einer Flüssigkeit umgeben werden, oder wenn beides zusammen stattfindet, ihre Schwingungen verlang-

1) F. Melde, „Akustik" p. 233.

samen, und dass somit die betreffenden Obertöne tiefer werden. Verschiedene, theils theoretische, theils experimentelle Untersuchungen wurden über diesen Gegenstand veröffentlicht, und verdanken wir insbesondere Fenkner eine sehr sorgfältige Experimentaluntersuchung, deren Hauptresultate ich bereits in meiner „Akustik" p. 232 mitgetheilt habe. Soll die Theorie mit der Erfahrung im Zusammenhang geprüft werden, so dürfen Gläser wohl weniger in Betracht kommen, da dieselben kaum in genügender Gleichmässigkeit hergestellt werden können. Man muss infolge hiervon zu Metallcylindern greifen, wie Fenkner es auch gethan hat. Dies ist auch schon aus dem Grunde nöthig, weil man ja doch sicher eine bestimmte geometrische Form des schwingenden Körpers im Auge behalten muss und eine Halbkugel, ein Conus oder ein Cylinder aus Glas mit voller Regelmässigkeit sich kaum herstellen lässt.

Bei dieser Tonvertiefung durch tropfbare Flüssigkeiten entscheidet mancherlei. Bleiben wir genau bei demselben Cylinder stehen, so ist es die Natur der Flüssigkeit, insbesondere also ihr specifisches Gewicht, welches die Hauptverschiedenheit bedingt. Aether wird daher die geringste Tonvertiefung, Quecksilber die höchste veranlassen. Ausserdem entscheidet selbstverständlich die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit den Cylinder von innen oder aussen oder von beiden Seiten umgibt. In ersterem Falle bedarf man keiner Hülfseinrichtung. Im zweiten Falle, wobei der Cylinder in ein weiteres Gefäss mit Flüssigkeit hineingestellt werden muss und allermeistens von dieser gehoben und umgeworfen werden kann, muss er durch ein Gewicht im Innern zum Feststehen gebracht werden. Dies wird auch beim dritten Falle nöthig werden, falls im Innern des Cylinders die Höhe der Flüssigkeit unter die der äusseren Umgebung bis zu einer gewissen Grenze heruntergeht.

Der dritte Hauptpunkt, der aber noch hier in Betracht kommt, ist die Begrenzung der Füllflüssigkeit. Denn offenbar kann die Flüssigkeit, welche den Cylinder anfüllt oder umgibt, wiederum in der mannigfachsten Weise begrenzt werden. Am natürlichsten ist es aber, hier durch einen zweiten Cylinder diese Begrenzung vorzunehmen. Hierbei können zwei ver-

schiedene Arten eintreten, die ich im Folgenden als centrische und als excentrische Begrenzung bezeichnen werde. Aber damit ist die Sache allein noch nicht entschieden: es handelt sich vielmehr noch um zwei wesentlich andere Dinge, nämlich erstens um die Abstände der Grenzcylinder vom schwingenden Cylinder, und zweitens sehr wesentlich auch darum, ob der Grenzcylinder selbst wieder schwingungsfähig oder starr ist, und gerade dies letztere ist es, was jetzt zunächst durch die folgenden Versuche erläutert werden soll.

Als primär schwingenden Cylinder benutzte ich bei diesen Versuchen die Glasstülpe, welche auch oben bei den Strömungsversuchen gedient hatte. Als Grenzcylinder im Innern der Glasstülpe aufgestellt, fungirte ein Blechcylinder von nahezu 20,2 cm Durchmesser; er erhielt unten am Boden durch vier Stücke von dickem Klavierfilz vier Füsse und wurde centrisch in den Glascylinder hineingestellt, wobei er mit seinem Mantel in einen Abstand von ca. 15 mm von der innern Wand des Glascylinders entfernt zu stehen kam.

Erster Versuch. Der Glascylinder wurde, ohne dass ich den Blechcylinder hineingestellt hatte, auf seinen ersten und zweiten Oberton untersucht. Die Schwingungszahlen dieser Obertöne waren:

$$\begin{matrix} T_1 = 264 \\ T_2 = 576 \end{matrix} \quad T_2 : T_1 = 2{,}182.$$

Zweiter Versuch. Der Glascylinder wurde völlig bis zum Rand innen mit Wasser gefüllt. Es ergab sich:

$$\begin{matrix} T_1' = 144 \\ T_2' = 320 \end{matrix} \quad T_2' : T_1' = 2{,}222 \quad \begin{matrix} T_1 : T_1' = 1{,}833 \\ T_2 : T_2' = 1{,}800. \end{matrix}$$

Dritter Versuch. Der Blechcylinder wurde leer, durch Gewichte im Innern beschwert, in den Glascylinder hineingestellt und das Wasser in den Zwischenraum bis zum Rande des Glascylinders eingefüllt. Es ergab sich:

$$\begin{matrix} T_1'' = 164 \\ T_2'' = 348 \end{matrix} \quad T_2'' : T_1'' = 2{,}122.$$

Vierter Versuch. Das Innere des Blechcylinders wurde auch bis zur äusseren Flüssigkeitshöhe mit Wasser angefüllt.

Die niederhaltenden Gewichte wären somit nicht mehr nöthig gewesen. Es ergab sich:

$$T_1''' = 136 \quad T_2''' : T_1''' = 2{,}236.$$
$$T_2''' = 304$$

Fünfter Versuch. Der Blechcylinder wurde innen anstatt mit Wasser mit nassem Sande angefüllt, während aussen der Zwischenraum mit Wasser gefüllt blieb. Es ergab sich die Unmöglichkeit, dem Glascylinder einen Ton zu entlocken. Die Tonerregung geschah hier, wie überhaupt bei diesen Versuchen, nur und allein durch ein Streichstäbchen. Um jedoch noch durch Anschlagen mittelst eines Holzhämmerchens, das vorn mit weichem Leder überzogen war, die Tonerregung zu versuchen, wurde der Glascylinder angeschlagen. Es konnte beim fünften Versuche nur ein Klappern constatirt werden, wie dies überhaupt da eintritt, wo ein Körper nicht die Fähigkeit besitzt, als tönender Körper zu fungiren. Sehen wir uns diese Versuche genauer an.

Schon der erste Versuch beweist etwas, das sich in Abweichung befindet mit den Ergebnissen der genauen Experimentaluntersuchung von Fenkner über die Obertöne schwingender Cylinder. Nach dieser Untersuchung Fenkner's musste $T_2 : T_1$ sich verhalten wie $8 : 3 = 2{,}667$ während unser Glascylinder ein Verhältniss 2,182 lieferte. Es beweist dies, dass solche Glasstülpen, Glascylinder wohl kaum in einer solchen Regelmässigkeit hergestellt werden können, wie dies bei Metallgefässen möglich ist. Freilich bleibt auch noch dahingestellt, ob auch regelmässige Metallcylinder, falls sie in ihrer Dicke mehr und mehr wachsen, das betreffende Verhältniss 8:3 einhalten.

Der zweite Versuch bestätigt allgemein Bekanntes, und nur in Verbindung mit dem dritten hat er weitere Bedeutung. Denn beide Versuche beweisen, dass die Hinzufügung eines zweiten tongebenden Körpers, hier in Gestalt des inneren Blechcylinders mit dem eigentlich primär ins Schwingen versetzten Glascylinder und der dazwischen sich an den Schwingungen betheiligenden Flüssigkeit des Wassers ein combinirtes Tonsystem

bilden, dessen Schwingungszahlen grösser sein können, als wenn der innere Cylinder ganz fehlt und sein ganzer Raum, den er und seine Höhlung einnimmt, durch Wasser ersetzt wird. Das Ergebniss des vierten Versuchs ist hiernach vorauszusehen. Denn da der Blechcylinder allein, und ebenso das von ihm verdrängte Flüssigkeitsvolumen auch allein je eine Tonerniedrigung bewirken, so müssen sie beide zusammen eine noch grössere Tonerniedrigung hervorrufen.

Von besonderem Interesse ist aber der fünfte Versuch. Er beweist, dass ein tongebender Körper einem tonlosen gegenüber durch eine Flüssigkeitsschicht, welche beide trennt, die Fähigkeit verlieren kann, ein tönender Körper zu sein. Die Bedingung hierfür ist nur die, dass die Schicht der Flüssigkeit, welche dazwischentritt, eine schmale ist. Bei dem betreffenden Versuch war sie etwa 15 mm.

30. Dieser Satz ist akustisch von Wichtigkeit, und kommt selbstverständlich nicht blos bei tongebenden Körpern, wie sie hier betrachtet werden, also bei cylindrischen Hohlgefässen, sondern auch bei anderen Körpern in Betracht Eine quadratische Scheibe wurde z. B. so in einen quadratischen Blechkasten auf vier Füsse aufgestellt, dass sie, mittelst eines Glasstäbchens angestrichen, ihren zweiten Oberton hören liess und ein Kreuz durch die Ecken als Klangfigur zeigte, sobald eben Sand aufgestreut wurde. Die Zwischenschicht zwischen der Scheibe und dem Boden des Blechkastens betrug ca. 1 cm. Als diese Zwischenschicht mit Wasser ausgefüllt wurde, hörte der Ton sofort auf. Es war nicht mehr möglich, mittelst des Streichstäbchens den betreffenden Ton zu erregen. Auch wenn noch dickere Zwischenschichten, nachdem die Scheibe auf höhere Füsse gestellt worden war, dazwischen traten, konnte ich der Scheibe einen Ton mittelst des Streichstäbchens nicht mehr entlocken. Erst als die Scheibe auf ca. 5 cm hohe Füsse gestellt wurde, tönte sie und tönte auch selbst dann, als eine Wasserschicht von über 4 cm noch über sie hinaus zu stehen kam.

Diese Renitenz der Scheibe, den betreffenden Ton hören

zu lassen, verschwindet aber sofort, sobald die Schwingungen von ihr durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, die soeben den Ton verhindert hatte, sich weiter auf einen Körper, der für sich wiederum schwingungsfähig ist, übertragen können. Denn als ich zur Unterlage für die quadratische Scheibe einen quadratischen Weissblechtrog nahm und diesen nicht auf eine Tuchunterlage, sondern auf vier Gummifüsse stellte, und auf ihn dann so wie früher die Scheibe in einer Entfernung von ca. 1 cm auf ihre vier Füsschen setzte und den Zwischenraum zwischen ihr und dem Boden des Blechtrogs wieder wie vorher mit Wasser ausfüllte, konnte sehr wohl die Scheibe zum Tönen gebracht werden. Man überzeugte sich auch jetzt aus den Wellen des Wassers, dass nicht blos die Scheibe, sondern auch der Trog sich in lebhafter Schwingung befand.

Es muss nun aber ausdrücklich hervorgehoben werden, dass solche Verhinderungen der Uebertragung der Schwingungen, wie wir sie z. B. hier durch eine Flüssigkeitsschicht kennen lernten, relativer Natur sind insofern, als hierbei auch noch die Art der Tonerregung in Betracht kommt. Ein Körper, ein Körpersystem kann nämlich auch deshalb tonlos sein, weil die Kraft, welche die Schwingungen zu erregen sucht, nicht bedeutend genug ist. Es kann daher sehr wohl sein, dass bei obigen Versuchen, wo die Töne mittelst eines Streichstäbchens hervorgebracht werden sollten und nicht erschienen, sie vielleicht eintreten, wenn man z. B. einen stärkeren Glasstab an den äusseren Blechcylinder ansetzte und diesen mit grösserer Gewalt in Longitudinalschwingungen versetzte, die sich dann auch mit grösserer Energie nach dem zweiten Cylinder fortsetzen und diesen vielleicht doch zum Tönen und Mitschwingen veranlassen.

31. Zunächst beschreibe ich nun genau einen Versuch, welcher lehren soll, dass ein Cylinder, der eine bestimmte Oberschwingung ausführt, durch Flüssigkeit hindurch einen zweiten Cylinder veranlasst, eine andere Oberschwingung zu vollführen, die dieselbe Tonhöhe besitzt wie die des ersten Cylinders. Ich gebe hierbei genaue Maasse an, damit jedermann im Stande ist, sofort sich solche Cylinder herzurichten,

falls der betreffende Versuch wiederholt werden soll. Die beiden Cylinder mögen einfach mit *A* und *B* bezeichnet werden. Cylinder *A*: 545 mm äusserer Umfang, 172,5 mm Durchmesser, 133 mm innere Höhe, Dicke der Wand 0,362 mm und Gesammtgewicht des Cylinders 291 g. Cylinder *B*: Umfang 347 mm, Durchmesser 110 mm, innere Höhe 168 mm, Wandstärke 0,519 mm und Gesammtgewicht 240 g.

Der Cylinder *B* wurde centrisch in den Cylinder *A* hineingestellt und durch ein Gewicht im Innern noch beschwert. Er wurde völlig mit Wasser angefüllt, und als auch *B* bis zu einer Höhe von 119 mm mit Wasser angefüllt war, und *A* angestrichen wurde, liess *A* einen Ton $N_{IV}$ mit 125 Schwingungen hören, und sofort schwang auch *B* mit, um $N_{II}$ mit derselben Anzahl Schwingungen zu liefern. Es war also *A* mit $N_{IV}$ und *B* mit $N_{II}$ unisono, und zeigte sich demgemäss *A* mit zehn und *B* mit sechs Knotenlinien. Diese Knoten liessen sich namentlich mittelst der oben erwähnten dreieckigen Lycopodiumhäufchen leicht erkennen: Während am Rande von *A* sich deren zehn bildeten, zeigten sich an der inneren Wand von *B* deren sechs. Aber auch an der äusseren Wand von *B* blieben sechs Häufchen sitzen.

Hierauf wurde der Cylinder *B* bis oben an mit Wasser gefüllt und das Wasser zwischen ihm und dem Cylinder *A* soweit herausgenommen, dass es nur bis zu einer Höhe von 100 mm verblieb. Als nun *A* angestrichen wurde, erklang dessen dritter Oberton $N_{III} = 109$ Schwingungen mit dem zweiten von *B* unisono. Es zeigten sich demnach an der inneren Wand von *A* jetzt acht Häufchen und an der von *B* jetzt sechs. Es ist durch diese beiden Versuche bewiesen, dass bei zweien solchen Cylindern zwei Oberschwingungen von verschiedener Ordnungszahl sich gegenseitig hervorrufen, falls eben diese Oberschwingungen Unisonotöne liefern. Ich sage „gegenseitig", weil auch umgekehrt der Cylinder *A* in Mitschwingung gerieth, falls das Streichstäbchen von ihm weggenommen, an den inneren Cylinder *B* angeschraubt und dieser primär zum Schwingen und Tönen gebracht wurde. Hierbei wurde wegen der Belastung durch das Streichstäbchen der Ton $N_{II}$ von *B* etwas tiefer, und musste

die Wasserhöhe zwischen $B$ und $A$ ein wenig vergrössert werden, damit der Ton $N_{III}$ von $A$ wieder genau mit $N_{II}$ von $B$ unisono wurde. Dieses gegenseitige Abstimmen muss also durch Hinzufügen oder Wegnahme von Wasser geschehen, und lässt sich bei diesen und ähnlichen Versuchen sehr gut eine grössere Gummispritze verwenden. Presst man aus ihr, indem ihre Spitze unter Wasser verbleibt, Wasser heraus, resp. saugt man mit ihr Wasser aus dem Innern von $B$ oder dem Zwischenraum zwischen $B$ und $A$ auf, so lässt sich sehr schön zeigen, wie bei der Erreichung eines bestimmten Unisonos der Obertöne plötzlich das betreffende Mitschwingen des nicht angestrichenen Cylinders sich einstellt.

32. Bevor ich in der Darstellung weiterer Resonanzversuche weiter fortschreite, möchte ich zunächst zwei Fragen beantworten, welche bei den Untersuchungen, wie sie hier vorliegen, gestellt werden können. Die eine Frage ist die: ob denn bei der Uebertragung der Schwingungsbewegung von einem Cylinder aus durchs Wasser hindurch nach dem anderen Cylinder sich blos das Wasser betheiligt, oder ob auch bei dieser Vermittelung sich die Böden der Cylinder betheiligen? Um diese Frage zu beantworten, kann man zunächst ein Experiment mit einem einzigen Cylinder anstellen, indem man versucht, eine dünne Wasserschicht. die auf den Boden aufgegossen wird, in Bewegung zu setzen, falls hernach Transversalschwingungen des Cylinders eingeleitet werden. Das negative Resultat dieses Versuchs kann schon aus den Untersuchungen Fenkner's vorhergesehen werden. Denn Fenkner wies nach, dass wenn man in einen solchen Cylinder eine Flüssigkeit eingiesst, sich der Einfluss dieser Flüssigkeit, bestehend in einer Vertiefung des Tones, nicht sofort bemerklich macht, sondern dass diese Vertiefung erst von einer sehr messbaren Höhe an nachweisbar wird. Dies beweist, dass die Schwingungen der Seitenwände des Cylinders nach unten hin rasch an Intensität abnehmen und von einer bestimmten Tiefe an so gering werden, dass dieselben nicht mehr im Stande sind, in der Flüssigkeit Wellen zu erregen, die wir in Kräuselungen wahrnehmen können, und dass auch umgekehrt die Flüssigkeit rückwärts keine merkliche Reaktion

auf die Schwingungen der Gefässwände ausübt. Dieses Nichteintreten der Kräuselungen im Wasser beweist jedoch noch keineswegs, dass die nach unten zu liegenden Theile der Cylinderwand völlig in Ruhe sind, sondern beweist nur, dass diese nicht heftig genug schwingen, um eben solche Flüssigkeitswellen zu erregen. Dass die unteren und untersten Theile des Cylinders aber in der That vibriren, lässt sich in der verschiedensten Weise darthun. Einmal nämlich kann man trockenen ausgewaschenen Sand in den Cylinder hineinschütten, und wird man sich, falls dieser letztere nicht zu hoch ist, beim Anstreichen desselben sofort überzeugen, dass der Sand am Rande in Bewegung geräth und selbst dann noch, wenn jener nur so eben hinreicht, um den Boden zu bedecken.

Bei dieser Gelegenheit kann erwähnt werden, dass solcher rein ausgewaschene, grosskörnige Sand bis auf eine grössere Höhe, z. B. bei einem Cylinder von 17 cm Höhe, bis auf ein Drittel von dieser eingegossen werden kann, ohne dass der Cylinder die Fähigkeit verliert, regelmässig zu schwingen und zu tönen. Verfährt man nun so, dass man von der Mittelaxe des Cylinders aus den Sand nach der Cylinderwand hinschiebt, und somit eine trichterförmige Vertiefung im Sande entsteht, so bildet sich beim Anstreichen des Cylinders eine Bewegung des Sandes aus: derselbe wird nach den Stellen der Schwingungsmaxima hingeschoben, zugleich jedoch senken sich an diesen Stellen die Sandmassen, und bald entsteht eine eigenthümliche Bewegungsfläche des Sandes, bei der sich an den Knotenstellen deutlich höhere Partieen von den benachbarten der Schwingungsstellen hervorheben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Bewegungen der Sandkörner bei näherer Betrachtung recht deutliche Winke geben für eine Reihe von Auffassungen, die bei der Bewegung von Flüssigkeiten stattfinden müssen, um zur Erklärung von manchen noch dunklen Thatsachen zu gelangen.

Ein anderes Experiment, welches beweist, dass in einer Wasserschicht, welche nur den untersten Theil eines Cylinders bedeckt, trotzdem sich in dieser keine Wellen zeigen, eine Fortpflanzung der Schwingungsbewegung von der Wand aus stattfindet, besteht darin, dass man einen Gummischlauch

ins Ohr einsetzt und das andere Ende in das Wasser über dem Boden des Cylinders hineinhält. Beim Anstreichen des letzteren wird man eine sehr bedeutende Tonverstärkung wahrnehmen zum Beweis, dass sich die Schallbewegung sehr gut noch von den untersten Theilen der Cylinderwand verbreiten, d. h. also in diesen untersten Theilen überhaupt stattfinden.

Auch der Boden des Cylinders vom Rande weg nach seiner Mitte hin ist nicht völlig in Ruhe. Denn zweifelsohne werden die transversalen Stösse der untersten Theile der Wand im Stande sein, sich in longitudinale Wellenstösse im Boden umzusetzen und hier Erschütterungen hervorzubringen. In der That lassen sich diese auch erkennen, wenn man den Cylinder mit dem offenen Ende nach unten richtet und zwischen zwei Fingern festhält, sodann auf die horizontale äussere Bodenfläche Sand streut und den Cylinder anstreicht. Man erkennt hier deutlich, wie einzelne Sandkörnchen sich bewegen, ohne jedoch eine Klangfigur bilden zu können. Noch deutlicher constatirt man die Erschütterungen im Boden, wenn man auf diesen einen harten Gegenstand, z. B. einen Glastrichter oder Fernrohrdeckel aufsetzt. Sobald der Cylinder angestrichen wird, hört man ein deutliches Klirren, zum Beweis, dass die Schwingungen des Bodens im Stande sind, auch den aufgesetzten Trichter oder Deckel in Vibration zu setzen.

Wie dem nun auch sei, soviel kann man annehmen, dass die Vibrationen, welche von einem Cylinder sich durch die Flüssigkeit hindurch nach dem anderen verbreiten und auch diesen in lebhafte Transversalschwingungen versetzen, nur eben durch die Flüssigkeit möglich werden. Denn würden durch den Boden die Vibrationen vermittelt, so müsste es auch möglich sein, den anderen Cylinder auch dann in Bewegung zu bringen, wenn anstatt der Flüssigkeit zwischen den beiden Cylindern Luft die Vermittlerin bildete. Dies ist aber vollkommen unmöglich. Aber auch wirklich einmal zugegeben, der Boden könne etwas Bemerkbares beitragen, so gibt es sehr einfache Mittel, um alle und jede Uebertragung von Schwingungen durch den Boden völlig unmöglich zu machen, und dies geschah auch bei allen Experimenten, die hier in Betracht kommen. Um nämlich alles Klirren beim Anstreichen des

äusseren oder inneren Cylinder zu beseitigen, wurde der äussere stets auf ein Stück Flanell aufgesetzt; ebenso erhielt der innere Cylinder an seiner äusseren Bodenfläche eine Flanellüberkleidung, die aufgeklebt wurde, nachdem Siegellack auf die äussere Fläche über einer Spirituslampe aufgetragen und flüssig gemacht worden war. Ja könnte man immer noch vermuthen, dass die Böden bei der ganzen Bewegung sich betheiligten, so wird diese Vermuthung gänzlich verschwinden, wenn man daran denkt, dass der Boden des inneren Cylinders durch ein Gewicht beschwert wurde, um eben zu vermeiden, dass der Cylinder bei zu geringer Höhe des Wassers im Innern und grösserer Wasserhöhe im Zwischenraum zwischen den Cylindern gehoben würde. Alle Resonanzerscheinungen, mit denen wir es hier zu thun haben, kommen demnach nur allein durch Uebertragungen von Transversalschwingungen der Cylinderwände durch die Flüssigkeit hindurch zu Stande.

33. Eine zweite Frage, welche zu beantworten ist, bezieht sich auf den Nachweis der Schwingungszahl desjenigen Cylinders, der eben auf das directe Anstreichen des anderen Cylinders hin mitschwingt. Zunächst war zu vermuthen, dass bei diesen Resonanzerscheinungen auch wohl der Fall eintreten könnte, dass wenn z. B. der äussere Cylinder mit $N$-Schwingungen auftritt, der innere auch mit $2N$-, $3N$- u. s. w. Schwingungen mitschwingen könnte. Es ist mir bis jetzt aber nicht gelungen, dies nachzuweisen, sondern es gelang nur stets beim Unisono der beiden Cylinder, wie wir dies ja eben nachgewiesen sahen. Vor allem musste aber erst ein Mittel geschaffen werden, um dieses Unisono in bequemerer Weise zu constatiren. Das Anstreichen auch des inneren Cylinders mittelst eines Streichstäbchens geht nicht immer gut an, und ist es besser, falls der äussere Cylinder mit einem Streichstäbchen versehen ist und mittelst dieses Stäbchens zum Tönen gebracht wird, den inneren Cylinder ohne Stäbchen zu lassen. Denn das Streichstäbchen muss, wenn namentlich die tieferen Obertöne entlockt werden sollen, schon ziemlich dick sein, wodurch der innere Cylinder eine Belastung bekommt, die seine regelmässigen Schwingungen vielleicht stört. Also der innere Cy-

linder soll frei von einem Streichstäbchen bleiben, oder falls der innere mit einem solchen angestrichen wird, soll der äussere frei bleiben. Welches Mittel wenden wir nun an, um das Mitschwingen des vom Stäbchen freien Cylinders auf das Unisono mit den Schwingungen des direct angestrichenen Cylinders hin zu prüfen? Dieses Mittel besteht in einem feinen Glasfaden. Bekanntermassen hat Herr Valerius zuerst nachgewiesen[1]), dass die stehenden Wellen eines Fadens, den ich an eine Stimmgabel anband, sich auch sehr schön mit feinen Glasfäden, die mit dem einen Ende an einen schwingenden Körper befestigt werden und am anderen frei sind, zeigen lassen. Anstatt der Glasfäden können selbstverständlich auch andere fadenförmige Körper verwendet werden: so namentlich Haare, feine Borsten und feine Metalldrähte. Da es jedoch erwünscht ist, dass diese Körper möglichst geradlinig verbleiben, so wird es am gerathensten sein, bei der Anwendung von Glasfäden zu beharren.

Fig. 8 stellt in natürlicher Grösse das Nähere dar. Ein kleines Stückchen Kork *k* wird zunächst mit einem Längsschnitt *s* versehen so, dass man es leicht auf den Rand eines Blechcylinders aufstecken kann. An einer Seite von *k* ist ferner mittelst Siegellack der Glasfaden *v* mit seinem unteren Ende festgemacht. Nun steckt man den Kork mit dem Faden auf den Rand des äusseren Cylinders auf und streicht diesen an. Zeigt der Faden hierbei auf seiner Länge keine Wellen, so ist die Länge noch nicht die richtige. Man schneidet dann mittelst einer kleinen Scheere, ohne dass der Faden vom Cylinder abgenommen wird, vom oberen freien Ende des ersteren ein kleines Stückchen ab und probirt, ob jetzt beim Anstreichen sich Fadenwellen zeigen, wo nicht, so fährt man mit der Verkürzung des Fadens fort und erreicht so bald, dass ein bestimmter Faden z. B. bei der Länge der Fig. 8 und beim vierten Oberton des äusseren Cylinders in lebhafte Wellenbewegung mit drei Halbwellen und einem Bruchtheil einer solchen schwingt. Nun nimmt man den Faden vom äusseren Cylinder

1) Valerius, Mém. le l'Acad. royale des sciences de Belgique **17.** p. 18 und Pogg. Ann. **129.** p. 308—330. 1866.

weg und setzt ihn auf den Rand des inneren Cylinders. Man wird hierbei finden, dass, wenn überhaupt der letztere Cylinder schwingt, der Faden absolut genau dieselben Abtheilungen zeigt, als wäre er auf den äusseren Cylinder aufgesetzt, d. h. der innere Cylinder schwingt nur im Unisono mit dem äusseren. Schwingt der Faden beim Aufsetzen auf den inneren Cylinder nicht, so beweist dies, dass dieser nicht aufs Unisono mit dem äusseren Cylinder abgestimmt ist. Dadurch, dass man dann die Wasserhöhe im inneren Cylinder verändert, wird man bald wieder dahin gelangen, dass der Faden in eine Wellenbewegung geräth, wobei sich dann auch die betreffenden Wasserwellen im inneren Cylinder zeigen werden. Selbstverständlich muss der Faden, wenn er deutliche Wellen zeigen soll, an eine Stelle des Cylinders aufgesetzt sein, die nicht etwa genau eine Knotenstelle bei den betreffenden Schwingungen ist.

Anstatt den Kork *k* mit dem Schlitze *s* auf den Rand eines Cylinders aufzustecken, kann man auch an der Seite von *k*, die der Befestigungsseite des Fadens *v* gegenüber liegt, ein wenig Klebwachs anbringen und so durch Andrücken an die äussere Cylinderwand den Faden befestigen. Dies empfiehlt sich namentlich, wenn man etwa den Cylinder längs einer Erzeugungslinie von oben nach unten hin auf die Stärke der Schwingungen prüfen will. Man wird auch hierdurch bestätigen können, dass die Wandtheile eines solchen Cylinders fast bis unten an den Boden noch in Vibration gerathen können, was wir übrigens aus anderen Experimenten schon wissen.

34. Hiernach können wir einige weitere Resonanzerscheinungen betrachten. Wir haben bis jetzt einen Cylinder in einen anderen centrisch hineingestellt und die Ueberzeugung gewonnen, dass eine Oberschwingung des äusseren Cylinders eine solche des inneren hervorrufen kann, deren Ordnungszahl eine andere ist wie die des äusseren. Es fragt sich nun weiter, welche Erscheinungen eintreten, wenn man den inneren Cylinder aus seiner centrischen Lage herausrückt, somit an einer Stelle die Cylindermäntel nähert und an der diametral entgegengesetzten von einander entfernt? Die Verhältnisse ändern sich hierbei nicht unwesentlich. Zunächst beschreibe ich die Er-

scheinungen, welche bei den beiden Blechcylindern stattfanden, die wir für die Resonanzerscheinungen sub 31 benutzten. Der Zwischenraum zwischen beiden Cylindern, die zunächst centrisch zusammengestellt waren, wurde ganz mit Wasser angefüllt und auch der Cylinder *B* ganz mit Wasser gefüllt. Sodann wurde auf *A* ein 150 mm langer und 0,21 mm im Durchmesser haltender Glasfaden gesteckt. Beim Anstreichen von *A* liess dieser Cylinder einen Ton mit 125 Schwingungen hören; auch der Faden schwang lebhaft, indem er zwei halbe und einen Bruchtheil einer halben Welle bildete. Nun wurde der Faden auf *B* aufgesteckt. Beim Anstreichen von *A* zeigte der Faden keine Spur von einer Schwingung. Als aber nun mittelst der Gummispritze aus dem inneren Cylinder *B* Wasser weggenommen wurde, fing der Faden mehr und mehr an, dieselbe Bewegung zu zeigen, als wäre er auf *A* aufgesteckt, bis dann, als er im Maximo sich bewegte, auch die Wellenbewegung im Wasser innerhalb *B* eintrat. Dies entspricht ganz dem, was wir bereits früher erfuhren, als der äussere Cylinder ganz und der innere bis zu einer Höhe von 119 mm mit Wasser angefüllt wurde. Nahm man mehr Wasser aus *B* heraus, so verschwanden sofort die Wasserwellen, und auch der Faden zeigte nach und nach keine Wellen mehr. Der Versuch beweist, insbesondere mit Rücksicht auf die Fadenschwingungen, dass bei der centrischen Einstellung von *B* in *A*, falls zwei Oberschwingungen mit verschiedener Ordnungszahl, also in diesem Falle die vierte von *A* und die zweite von *B* durch Resonanz gegenseitig sich hervorrufen sollen, die eine Schwingung eine solche von „stärkster Resonanz" der anderen gegenüber sein muss, und dass auch schon in der Nähe dieser stärksten Resonanz ein schwächeres gegenseitiges Mitschwingen eintritt.

Nun wurde *B* wieder bis an den Rand mit Wasser gefüllt. Beim Anstreichen von *A* zeigte *B*, wie erwähnt, keine Spur einer Schwingung. Darauf wurde aber *B* aus der centrischen Lage herausgestellt, und zwar auf dem Diameter, der durch die Lage des Anstreichstäbchens markirt war, dem Stäbchen genähert, d. h. es wurde eine excentrische Stellung wie in Fig. 9 eingeleitet, die ohne weiteres verständlich sein wird. Der Abstand *mn* betrug bei der centrischen Einstellung 30 mm.

Als dieser nun auf 20 mm gebracht wurde, liess *A* beim Anstreichen einen Ton hören, dessen Höhe von dem bei der centrischen Aufstellung als nicht verschieden erkannt wurde: also einen Ton mit 125 Schwingungen. Der Faden auf *A* aufgesetzt, zeigte wie bei der centrischen Einstellung lebhafte Wellen; auf *B* aufgesteckt, verhielt er sich ruhig, aber wenn man mit einem Finger den Cylinder *B* leise berührte, konnte man erkennen, dass *B* in ganz schwachen Erzitterungen begriffen war. Darauf wurde *mn* auf 15 mm gebracht: Der Ton von *A* blieb sehr nahe auf 125; der Faden auf *B* gesetzt, liess eine ganz schwache Bewegung erkennen; auf der Oberfläche des Wassers von *B* begannen sich Kräuselungen zu zeigen. Nun wurde *mn* auf 10 mm gebracht: der Ton von *A* sank deutlich herunter auf 121 Schwingungen. Der Faden, auf *B* gesetzt, liess nur eine ganz schwache Bewegung erkennen, aber auch auf *A* gesetzt, schwang er viel weniger stark als bei der centrischen Einstellung. Natürlich: denn *A* gab bei der centrischen Einstellung 125, und jetzt bei der excentrischen nur 121 Schwingungen. Dagegen wurden die Wasserwellen in *B* schon vollkommen lebhaft. Dies bewies, dass *B* und *A* lebhaft zusammenschwangen. Auch das Lycopodium zeigte deutlich, dass *B* die zweite und *A* die vierte Oberschwingung vollzog. Nun wurde *mn* auf 5 mm gebracht: der Ton von *A* sank auf 119 Schwingungen herab; die Wasserwellen bei *B* wurden lebhafter; die Fadenwellen bei *A* wurden wesentlich geringer, bei *B* waren sie vorhanden, aber schwächer wie bei *A*. Hierauf wurde *mn* bis auf 2 mm verringert: die Wasserwellen wurden lebhafter, die Fadenschwingungen beiderseits schwächer, der Ton von *A* gleich 117 Schwingungen.

Dass der Cylinder *B* beim Anstreichen von *A* mit *A* Unisonoschwingungen ausführte, liess sich naturgemäss erwarten und ohne weiteres auch wieder mittelst des Glasfadens constatiren. Denn wenn der Ton von 125 Schwingungen auf 117 heruntersinkt, und der Faden sowohl auf *A* wie auf *B* aufgesetzt, allmählich die deutlichen Halbwellen verliert, so beweist dies nur, dass seine Länge, die für einen Ton 125 abgepasst war, für tiefere Töne nicht mehr passte. Besorgte man dies z. B. bei der letzten Annäherung von *B* nach *A* hin bis auf

2 mm Distanz, indem man zunächst den Faden auf *A* aufsetzte und entsprechend verkürzte, bis wiederum eine möglichst lebhafte Schwingung des Fadens eintrat, so zeigte auch der Faden lebhafte Schwingungen, wenn er auf *B* gesetzt wurde. *A* und *B* schwangen also unter allen Umständen unisono.

Man sollte nun erwarten, dass wenn man anstatt *A* den Cylinder *B* anstrich, man bei irgend einer Stellung von *B* dem *A* gegenüber auch bei *B* denselben Ton erhielt. Dem war jedoch nicht so: vielmehr zeigte *B* angestrichen einen anderen Ton, als wenn *A* angestrichen wurde. Folgendes war der Zusammenhang:

| Entfernung von *B* und *A* | 30 | 15 | 10 | 5 | 2 mm |
|---|---|---|---|---|---|
| Ton von *B* . . . . . | 101 | 101 | 101 | 101 | 101 |
| Ton von *A* . . . . . | 125 | 125 | 121 | 119 | 117. |

Es zeigte sich hierbei also, dass der Ton von *B* bei der Annäherung von *A* derselbe blieb, wenigstens liess sich bei der Abschätzung der Tonhöhe von *B* mittelst eines Appunn'schen Sonometers gerade keine bemerkenswerthe Tonveränderung erkennen. Es fragt sich nun zunächst: wie es möglich ist, dass die Tonhöhe bei *A* deutlich heruntergeht, während sie bei *B* unverändert bleibt? Ist dies etwa stets beim inneren Cylinder der Fall? Wir wollen die Beantwortung dieser Frage für jetzt nicht weiter zur Aufgabe machen, um zunächst den eigentlichen Resonanzversuch, um den es sich bei der excentrischen Einstellung handelt, weiter zu charakterisiren. Es steht bis jetzt so viel fest, dass wir es mit zwei Tönen zu thun haben, je nachdem wir eben *B* oder *A* direct anstreichen. Bei jedem Ton des einen Cylinders schwingt der andere mit. Aber dieses Mitschwingen kann nicht durch stärkste Resonanz erfolgen, sondern nur durch theilweise. Die stärkste Resonanz leiten wir auch bei der excentrischen Stellung dadurch ein, dass wir das Unisono der sonst verschiedenen Töne von *A* und *B* zu erreichen suchen, was ja wiederum durch entsprechende Zu- oder Abnahme der betreffenden Wassermengen möglich werden kann. Da in unserem Falle der Ton von *B* tiefer war als der von *A*, so konnte das Unisono erreicht werden, wenn man aus dem inneren Cylinder *B* Wasser weg-

nahm. Da nun die Töne von *B* und *A* bei der Annäherung von *B* nach *A* hin sich nähern — nach der obigen Zusammenstellung von 101/125 auf 101/117 — so leuchtet ein, dass wir bei grösserer Annäherung weniger Wasser aus *B* wegzunehmen hatten, um das Unisono und hiermit den stärksten Resonanz hervorzurufen.

Die Endresultate dieses Versuches sind nun folgende:

a) bei der centrischen Einstellung zweier Cylinder stehen die Cylindermäntel überall gleichweit voneinander ab in einer mittleren Entfernung.

b) Leitet man die excentrische Stellung ein, so kommen Theile der Wandflächen an einer Seite näher aneinander. Daraus folgt, dass die Uebertragung eines Schwingungszustandes von einem Cylinder auf den anderen, an dieser Annäherungsstelle eingeleitet, eine energischere werden muss. Während also die Möglichkeit der Uebertragung der Schwingungen bei der centralen Stellung gering ist, kann sie bei der excentrischen Stellung mehr und mehr eine grössere werden.

c) Während also bei der centralen Stellung die Resonanzwirkungen blos beim Unisono zweier Cylindertöne sich bemerklich machen, indem hierbei die „stärkste" Resonanz eintritt, werden bei excentrischen Stellungen auch Resonanzen bei verschiedenen Cylindertönen eintreten, d. h. die Schwingung des einen Cylinders wird eine Schwingung des anderen Cylinders hervorrufen, die nothwendig mit ersterer unisono ist, die aber verschieden ist von derjenigen Schwingung, die eintreten muss, wenn dieser andere Cylinder für sich in primäre Schwingungen versetzt wird.

d) Es können somit, und dies ist ein wichtiges Resultat, für dieselbe Ordnungszahl einer Oberschwingung eines Cylinders zwei Schwingungsarten existiren. Nach obigem Versuch z. B. trat die zweite Oberschwingung mit sechs Knoten des Cylinders *B*, wenn er auf 10 mm dem Cylinder *A* genähert war, ein: einmal mit einem Ton von 101 Schwingungen, wenn *B* direct angestrichen wurde, und sodann dieselbe Oberschwingung des Cylinders *B* mit sechs Knoten und mit einem Ton von 121 Schwingungen, wenn *A* gestrichen wurde, und die Bewegung bei *B* durch Resonanz erfolgte.

35. Die Erscheinungen, die wir im vorausgehenden Abschnitt kennen lernten, finden ihre Erklärung nach den allgemeinen Gesetzen der Resonanz. Was bei diesen Erscheinungen specifisch ist, besteht in dem Zwischenmittel der tropfbaren Flüssigkeit, welches im Stande ist, in kräftiger Weise Schwingungsbewegungen zu übertragen. Nun muss aber noch eine merkwürdige Resonanzerscheinung hervorgehoben werden, der man meines Erachtens überhaupt noch nicht begegnet ist. Sie besteht darin, dass bei centrischer und auch excentrischer Zusammenstellung auf eine *jede* Schwingungsart des einen Cylinders von einer bestimmten Ordnungszahl z. B. der dritten *dieselbe* Schwingungsart des anderen Cylinders mit *derselben Ordnungszahl*, also nach dem Beispiel auch die dritte eintritt.

Diese hochinteressante Erscheinung tritt ein, wenn zwei Cylinder zusammengestellt werden, und der Zwischenraum zwischen beiden nicht zu gross ist. Man beachte folgenden Versuch. Der Cylinder *A* wurde beibehalten, anstatt des Cylinders *B* aber wurde ein anderer, ein Cylinder *C* genommen, von derselben Metalldicke wie *A*, dagegen mit einem Umfang von 485 mm und einer Höhe von 162 mm. Sein Umfang war also wesentlich grösser wie der von *B*, und demgemäss standen *A* und *C* bei centrischer Aufstellung nur um 10 mm voneinander. Es zeigte sich, wenn *A* und *C* beide bis an den Rand mit Wasser gefüllt wurden und *A* angestrichen wurde, dass *C* bei *allen* Aliquotschwingungen von *A* mitschwang und hierbei *dieselbe* Aliquotschwingung wie *A* mit *derselben* Anzahl von Knoten vollzog.

Dieses Resultat kann bei näherer Ueberlegung als kein auffälliges erscheinen. Denn die beiden Cylinder, deren Durchmesser nicht viel voneinander abweichen, und deren Wandstärke auch dieselbe ist, liefern ja so wie so je einzeln die Obertöne derselben Ordnungszahl nahezu mit derselben Anzahl Schwingungen und es kann erwartet werden, dass auch bei der Hinzukunft von Wasser die betreffenden Obertöne je einer Ordnungszahl nahe dieselbe Anzahl Schwingungen hören lassen. Dies fand sich denn auch vollkommen bestätigt. Denn während vorhin beim Cylinder *A* und *B* zwei verschiedene Töne er-

halten wurden, falls man *A* allein oder *B* allein anstrich, war dies jetzt nicht der Fall, sondern *A* und *C*, jedes allein angestrichen, liess bei je einem Oberton derselben Ordnungszahl auch genau dieselbe Tonhöhe vernehmen. Das Experiment wäre also in seinem Resultat bis jetzt nicht auffällig. Es wird dies aber bei folgender Abänderung. Es wurde schon oben eine Glasstülpe bezeichnet, welche zu verschiedenen Experimenten diente. In diese hinein wurde jetzt centrisch der Blechcylinder *B* gestellt, und dieser sowohl wie der Zwischenraum zwischen der Stülpe und dem Cylinder bis zum Rande hin mit Wasser vollgefüllt. Als nun die Glasstülpe angestrichen wurde, war es leicht, ihre Grundschwingung mit vier Knotenlinien zu erhalten, und entsprechen dem betreffenden Tone 134 Schwingungen. Es zeigte sich aber jetzt, dass der Blechcylinder auch mit vier Schwingungsfeldern und dazwischen mit vier Knoten mitschwang. Die Entfernung zwischen dem Cylindermantel von *B* und der Stülpe betrug 29 mm. Hier war es nun sofort augenscheinlich, dass die Grundschwingung von *B* nicht mit der von dem Glascylinder auch nur angenähert dieselbe sein konnte. Denn wenn man die vierte Oberschwingung von *B* mit zehn Knoten anstatt der ersten erregte, war ihr Ton schon um eine kleine Terz tiefer als die Grundschwingung von dem Glascylinder!

Als der zweite Oberton des Glascylinders mit sechs Knoten hervorgebracht wurde, liess das Wasser im Cylinder *B* nicht erkennen, dass ein Mitschwingen stattfand. Dennoch war dies vorhanden. Es liess sich durch Anhalten eines Fingers an den Umfang von *B* ganz genau constatiren, dass auch bei *B* sechs Schwingungsfelder mit sechs dazwischen liegenden Knotenstellen existirten. Also auch bei der zweiten Oberschwingung von der Glasstülpe reagirte der Blechcylinder mit der zweiten Oberschwingung, nur war die Energie der Uebertragung bei dieser nicht so gross.

Um diese Energie auch für die höheren Oberschwingungen möglichst deutlich zu machen, und das Mitschwingen eines zweiten Cylinders direkt aus den Wasserwellen zu erkennen, war es nur nöthig, anstatt des Cylinders *B* einen mit weiterem Umfang zu nehmen, sodass der Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern kleiner wurde. In der That, als ein

solcher weiterer Blechcylinder genommen wurde, zeigte sich sofort, dass auch bei der zweiten und dritten Oberschwingung von dem Glascylinder je dieselbe Oberschwinguug des Blechcylinders, deutlich durch die Wasserwellen angezeigt, eintrat.

Bei dieser Art der Resonanz liegen die Schwingungsmaxima und Schwingungsknoten des einen Cylinders genau gegenüber zu denen des anderen. Mit Rücksicht hierauf lässt sich noch ein nicht uninteressanter Versuch machen. Man kann nämlich zunächst auf den Rand des inneren Cylinders einen abgepassten Glasfaden aufstecken, der beim Anstreichen des äusseren Cylinders sich in deutliche Wellen abtheilt. Wenn dies nun bei einer solchen Wassermenge im inneren Cylinder und einer solchen im Zwischenraum zwischen diesem und dem äusseren geschieht, dass der innere Cylinder gerade schwimmt, so lässt sich dieser innere Cylinder möglichst regelmässig in nahe centrische Rotation versetzen. Hierbei kommt also, wenn z. B. die zweite Oberschwingung des äusseren Cylinders eingeleitet wird, der Glasfaden bei einer vollen Umdrehung des inneren Cylinders sechsmal einem Schwingungsmaximum des äusseren Cylinders gegenüber zu liegen. Sobald dies eintritt, geräth der Glasfaden in lebhafte Wellenbewegung, die nach und nach verschwindet, je mehr ersterer bei der Rotation sich einem Knoten des zweiten Cylinders gegenüber befindet.

Diese eigenthümliche Resonanz, bei welcher also ein zweiter schwingungsfähiger Körper durch einen ersten so zum Unisono-Mitschwingen veranlasst wird, dass er mit diesem eine gleiche Art der Abtheilungen nach Schwingungsfeldern und Schwingungsknoten zeigt, möchte ich mit dem Namen der „conformen Resonanz“ bezeichnen. Ein interessantes Beispiel derselben haben wir also bei unseren Cylindern dem Vorausgehenden gemäss kennen gelernt, und wird es sich der Mühe lohnen, noch in anderen Fällen diese Art der Resonanz zu constatiren. Nicht unwahrscheinlich ist es, falls eine Membran und eine feste Klangscheibe mit dem Zwischenmittel Luft die Zusammenstellung bilden, und die Scheibe zum Schwingen gebracht wird, dass dann die Membran unter Umständen conform resonirt.

Marburg, 22. Oct. 1886.

## VIII. *Ueber die Reflexion des Lichtes an circularpolarisirenden Medien; von W. Voigt.*

In einer Bd. XXIX, p. 451 u. f. dieser Annalen abgedruckten Abhandlung hat Hr. K. Schmidt Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes an Quarzflächen mitgetheilt und die Resultate mit Formeln verglichen, die ich früher für die Reflexion des Lichtes an circularpolarisirenden Medien abgeleitet habe.[1])

Ich erlaube mir, zu constatiren, dass meine Formeln auf diese Beobachtungen nicht anwendbar sind.

Wie Hr. Schmidt[2]) angibt, zeigten die von ihm angewandten Quarzpräparate auch bei Orientirungen, welche eine Einwirkung der Activität des Quarzes ausschlossen, am reflectirten Lichte die elliptische Polarisation, wie sie Jamin bei durchsichtigen Medien entdeckt hat. Diese Erscheinung, welche ich als die Wirkung einer Oberflächenschicht auffasse, die hauptsächlich von dem Polirmittel herrührt[3]), lagert sich über die ungleich feinere Wirkung der Activität des Quarzes und verdeckt sie völlig.

Dafür liegt der Beweis darin, dass Hr. Schmidt einen Unterschied in der Wirkung rechts und links drehender Quarzkrystalle nicht gefunden hat[4]); denn es wird wohl allgemein auch ohne besondere Theorie zugegeben werden, dass, wenn die Circularpolarisation des Quarzes eine Wirkung übt, diese sich mit wechselnder Rotationsrichtung umkehren muss. Dasselbe hat natürlich auch meine Theorie ergeben.[5])

Wenn daher überhaupt aus den Beobachtungen Hrn. Schmidt's über die Wirkung der Circularpolarisation auf reflectirtes Licht etwas gefolgert werden darf, so ist es nur, dass dieselbe sehr gering sein muss. Dies stimmt aber durch-

1) W. Voigt, Wied. Ann. **21.** p. 522. 1884.

2) K. Schmidt, Wied. Ann. **29.** p. 456. 1886.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **28.** p. 121. 1884. In dieser Auffassung bestärkt mich von neuem die enorme Abweichung des Amplitudenverhältnisses nach den Beobachtungen von Hrn. Jamin und Hrn. Schmidt. Ersterer findet 0,0102, letzterer 0,0006. Quarz ist kein so inconstantes Material, dass eine derartige Differenz anders erklärlich wäre, als durch die Wirkung äusserlicher Ursachen.

4) K. Schmidt, l. c. p. 459.

5) W. Voigt, l. c. p. 533.

aus mit meinen theoretischen Resultaten; denn die Schlussworte meiner bezüglichen Abhandlung lauten: „Die Ellipticität (des reflectirten Lichtes) ist bei den bekannten Medien nur sehr gering, das Verhältniss der Axen bei Quarz ... ca. $^1/_{25000}$. Das Interesse der vorstehenden Abhandlung ist also ein ausschliesslich theoretisches“.....

Ich benutze die Gelegenheit, um ein Wort über meine Theorie der natürlich-activen Medien hier anzufügen.

Bei der Behandlung der vollkommen durchsichtigen Medien[1]) war mein Ziel, alle Kraftgesetze aufzusuchen, welche die Energie einer erregten Bewegung unter allen Umständen unvermindert fortpflanzen. Unter diesen Kraftgesetzen fanden sich auch solche, welche elliptische und circulare Polarisation ergaben. Sonach muss man, wenn man den Boden der Elasticitätstheorie nicht verlassen will, sich gegenwärtig entscheiden, entweder diese Kraftgesetze zu acceptiren, oder vollkommen durchsichtige circularpolarisirende Körper für unmöglich zu erklären.

Beides führt zu Schwierigkeiten.

Die Kräfte, auf welche das Princip der Energie führt, ergeben zwar ohne weiteres die Gesetze für die magnetisch-activen Körper[2]), hingegen für die natürlich-activen nur dann, wenn man sie von der Lage der Wellenebene abhängen lässt, der eine gegebene Vibration angehört. Dies habe ich sogleich in meiner ersten Abhandlung hervorgehoben.[3]) Kann man solches nun auch wohl durch die Vorstellung erklären, dass ebenso wie in magnetisch-activen Medien auch in natürlich-activen die Wirkung auf das Licht von Elementarströmen ausgeübt wird, aber in letzteren die einfallende Lichtwelle selbst eine richtende Wirkung auf jene ausübt, so bleibt doch für die gleichzeitige Fortpflanzung mehrerer Wellen in verschiedenen Richtungen das Bedenken übrig, dass das Princip der Coëxistenz nicht ohne weiteres erfüllt wird, man dazu vielmehr noch Hülfsannahmen nöthig hat, die wenig befriedigen.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 873. 1883.

2) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 493. 1884.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 891. 1883. Hr. Soret hat dies bei seiner Kritik der Theorien der natürlichen Circularpolarisation nicht berücksichtigt (Arch. de Genève. **11.** p. 330. 1884). Beiläufig sei bemerkt, dass die Theorien der Herren Lommel und Ketteler in diesem Punkte mit der meinigen übereinstimmen.

Wollte man aber die vollständige Durchsichtigkeit der circularpolarisirenden Medien leugnen und ihnen absorbirende Kräfte beilegen, so käme man mit der Beobachtung, welche gerade am Quarz eine fast unvergleichliche Durchsichtigkeit ergibt, ebensowohl in Conflict, wie mit der Theorie, welche zeigt, dass sehr bedeutende Absorptionen nöthig sind, um auf das Gesetz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit merklich einzuwirken. Bliebe sonach nur die Annahme von Kräften, die zwar gewisse Schwingungen, z. B. die nach Sinus periodischen Schwingungen constanter Amplitude in ebenen Wellen nicht absorbiren, aber bei anderen Oscillationen, z. B. nichtperiodischen, theils schwächend, theils verstärkend wirken würden[1]), was auch schwerlich allgemein anerkannt werden dürfte.

Zu diesen Schwierigkeiten, welche die allgemeinen Gleichungen der natürlich circularpolarisirenden Körper bieten, kommen noch die speciellen hinzu, die dadurch erwachsen, dass das sonst für alle Probleme des Uebergangs genügende Kirchhoff'sche Princip bei der Reflexion des Lichtes an circularpolarisirenden Körpern nicht ausreicht, eine Thatsache, die ich seinerzeit[2]) ebenfalls ausdrücklich hervorgehoben habe.

So sehr ich nach dem Vorstehenden die theoretischen Schwierigkeiten meiner Theorie der natürlich-activen Medien anerkenne, so kann ich doch den Schmidt'schen Versuch einer experimentellen Widerlegung in keiner Weise als gelungen ansehen.

Göttingen, November 1886.

---

1) Solche Kräfte sind unter anderen von Mac Cullagh eingeführt, der zu den elastischen Bewegungsgleichungen resp. die Glieder $(C(\partial^3 v/\partial x^3) - B(\partial^3 w/\partial y^3))$, $(A(\partial^3 w/\partial x^3) - C(\partial^3 u/\partial z^3))$ und $(B(\partial^3 u/\partial y^3) - A(\partial^3 v/\partial x^3))$ hinzufügte. (Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 425. 1848).

2) W. Voigt, Wied. Ann. 21. p. 530. 1884.

## IX. *Ein neues Totalreflectometer;* *von C. Pulfrich.*

(I. Mittheilung.)

(Hierzu Taf. II Fig. 10—15.)

Das Instrument, welches ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, ist ein Product einer in diesem Frühjahr ausgeführten Arbeit über „die Totalreflexion an doppeltbrechenden Medien", welche demnächst im Neuen Jahrb. für Mineralogie etc. erscheinen wird.[1])

Ausgehend von dem Sénarmont'schen Gedanken, den Erscheinungen der Totalreflexion an Krystallen auf eine mehr zusammenfassende Weise näher zu treten, bei dessen Ausführung Sénarmont auf unüberwindliche Hindernisse stiess, die zum Theil schon durch die sinnreichen Methoden der Herren Abbe und Kohlrausch und anderweitige Arbeiten überwunden sind, bin ich schliesslich zu einem Instrument gelangt, welches, was Einfachheit, Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Messungen angeht, die bisherigen Totalreflectometer weit überholt und in Bezug auf Genauigkeit nicht im mindesten hinter denselben zurückbleibt.

Der Apparat gestattet den Messungen jeden Grad der Genauigkeit zu geben und ist für homogenes und weisses Licht brauchbar; er bietet insbesondere dem praktischen Physiker sowohl wie Chemiker und Mineralogen erhebliche Vortheile, deren Consequenzen man gegenwärtig noch nicht überschauen kann.

Indem ich sofort zu einer Beschreibung des Totalreflectometers übergehe, sei noch bemerkt, dass ich das Instrument, mit welchem die mitgetheilten Versuche ausgeführt wurden, von Hrn. Mechaniker Max Wolz zu Bonn habe bauen lassen. Derselbe hat auch die Herstellung weiterer Apparate übernommen.

1) Das Princip des Totalreflectometers. — Das-

1) Die Anfang August d. J. an die Redaction d. N. J. eingelieferte Arbeit ist bis jetzt (Ende December) noch nicht zum Druck gelangt. Ich bin deshalb leider nicht im Stande, Zeit und Termin des Erscheinens derselben anzugeben.

selbe ist neu und beruht, kurz gesagt, auf einem geraden, vertical gestellten und drehbaren Glascylinder, dessen Mantelfläche und obere ebene Fläche geschliffen und polirt sind.

Das beobachtende Auge sieht durch den Mantel nach der oberen Fläche, auf welche das zu untersuchende Object zu liegen kommt.

Die Bedingung für das Zustandekommen der Totalreflexion besteht darin, dass das Brechungsvermögen des Glascylinders grösser ist als dasjenige des Objects.

Sofern nun ein Bündel homogener Lichtstrahlen von unten her unter einem bestimmten Einfallswinkel auf das Object fällt, resp. streifend in dasselbe eintritt (Fig 10 und 11), bietet sich dem auf unendlich accommodirten Auge der Beginn der Totalreflexion, resp. der partiell gebrochenen Strahlen als eine scharfe, horizontal liegende Grenze zwischen weniger Hell und Hell, resp. Hell und Dunkel.

Fig. $12_a$ und $12_b$ geben die mit Fernrohr und bei Na-Licht beobachtete Erscheinung wieder.

Ich bemerke schon jetzt, dass bei den Beobachtungen von einer Verzerrung der Grenze durch die Brechung an der Mantelfläche des Cylinders nichts zu sehen war. Die Curve war äusserst schwach nach oben gekrümmt, ein Bogen, den man bei einiger Aufmerksamkeit gut erkennen konnte. Diese Krümmung ist aber die Folge der kreisenden und geschlossenen Grenzcurve. Bei dem Kohlrausch'schen sowohl wie bei dem Prismenverfahren ist die Krümmung der Curve genau ebenso wie hier bei dem Cylinder.[1])

1) vgl. meinen Aufsatz im N. Jahrb. — Ich will bei dieser Gelegenheit nicht verfehlen, auf einen einfachen Versuch aufmerksam zu machen, der mit geringen Hülfsmitteln ausführbar ist, aber die Wirkungsweise gewölbter Oberflächen auf die gebrochenen Grenzstrahlen, resp. Grenzcurven einigermassen veranschaulicht. Man lege eine planconvexe Linse (Beleuchtungslinse) auf einen weissen Papierbogen. Von hier fallen unter den Einfallswinkeln von 0—90° auf die untere Planfläche Lichtstrahlen auf, die in das Glas ($n = 1{,}51$) eindringen, aber mit dem Grenzwinkel $e = 41{,}5°$ abschliessen. Ein direct über der Linse befindliches Auge wird deshalb den ganzen Untergrund erleuchtet sehen. Sobald aber der Beobachter in einer mehr geneigten Richtung gegen die Horizontale nach der Linse hinsieht, zeigt sich eine gerade, horizon-

Beim Drehen des Cylinders um seine Axe wird diese Grenze für verschiedene Objecte sich verschieden verhalten. Für isotrope Körper wird sie ihre Lage nicht ändern und deshalb dem Auge immer an derselben Stelle erscheinen. Für anisotrope Medien hingegen lässt die Beobachtung die Zahl der Grenzcurven, deren continuirliche Aenderungen, zeitweilige Verschmelzung und Druchschneidung klar erkennen.

Es sei $N$ der Brechungsexponent des Cylinders, $n$ der zu bestimmende des Objects. Der unter dem Grenzwinkel $e$ vom Object aus in den Cylinder eintretende Grenzstrahl treffe unter dem Winkel $i'$ die verticale Mantelfläche und verlasse diese unter dem Austrittswinkel $i$. Sofern nun $N$ bekannt ist, $i$ aber gemessen werden kann, schreibt sich mittelst der Beziehungen:

$$N.\sin e = n, \quad \sin e = \cos i', \quad \sin i' = \frac{\sin i}{N},$$

einfach:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

Für Flüssigkeiten genügt ein kleines Tröpfchen derselben. Will man die Abhängigkeit an der Temperatur mit in Rechnung ziehen, so wird eine Glasröhre aufgekittet, in welche Flüssigkeit und Thermometer kommen (vgl. p. 204).

Feste Körper werden unter Beifügung eines Flüssigkeitstropfens, dessen Exponent $\mathfrak{N}$ der Bedingung $N > n < \mathfrak{N}$ genügen muss, auf die obere Fläche einfach aufgelegt; es hat die Flüssigkeitsschicht keinen Einfluss auf den Austrittswinkel und kann $\mathfrak{N}$ grösser, gleich oder kleiner als $N$ sein.

Hiermit ist im wesentlichen die Theorie des Totalreflec-

---

tal liegende, scharfe Grenze, die senkrecht zur Beobachtungsrichtung verläuft und bei einigermassen grösseren Linsen einen farbigen Saum hat. Das mit der Grenze beginnende Gebiet vollständiger Dunkelheit (sofern nicht Reflexe die Erscheinung stören,) schiebt sich, während der Beobachter den Kopf stetig senkt, vom Rande anfangend, schliesslich über die ganze Linse hinweg. Die Construction bestätigt den Vorgang. Die Grenze verschwindet, sobald man den Zwischenraum zwischen Glasfläche und Papier mit Wasser ausfüllt. — Die Grenze ist nur mit blossem Auge sichtbar, nicht aber mit dem auf unendlich eingestellten Fernrohr, da die Lage der Grenze an die Stellung des Auges geknüpft ist. Dasselbe gilt für die Brechung von stark geneigten Grenzcurven auch bei unserem Cylinder (vgl. weiter unten p. 198).

tometers klargelegt, und macht sich der Aufbau des Instrumentes, dessen Hauptbestandtheile aus der beigegebenen Zeichnung Fig. 15 ersichtlich sind, sehr einfach.

2) Aufbau des Instrumentes. Eine Verticalaxe ermöglicht die Drehung des auf einer Centrirvorrichtung (diese im Schnitt gezeichnet) ruhenden Glascylinders.

Der unten angebrachte Horizontaltheilkreis ($K_1$) gestattet die Grösse der Drehungen, bei Krystallflächen also die Neigung der durch Fernrohr und Cylinderaxe gebildeten Ebene gegen den Hauptschnitt, resp. optische Axe zu bestimmen. Der Nonius giebt 1 Min. genau an.

Zur Messung des Austrittswinkels $i$ dient ein auf unendlich eingestelltes Fernrohr mit Fadenkreuz und ein Verticalkreis mit zwei Nonien. Dieselben geben einzelne Minuten direct an, gestatten aber noch halbe und drittel Minuten zu schätzen.[1])

Der die Horizontalaxe tragende Bock hat einen inneren Abstand von ca. 85 mm. Die Excentricität der Lager ist durch den Gang der an der Mantelfläche gebrochenen Lichtstrahlen bedingt. Sie beträgt bei dem Apparate $^2/_3$ des Radius des Cylinders und ist besonders deshalb so stark gewählt, um mit dem Fernrohr möglichst weit unter den Cylinder zu kommen und so die Messung von grösseren Winkeln $i$ zu erzielen.

Die Axe selbst hat die Form eines Bügels und dient als Träger des Fernrohres. Die Objectivöffnung beträgt 18 mm bei einer Brennweite von 10 cm und einer ca. 8—10-maligen Vergrösserung.

Da die Beobachtung mit geradem Fernrohr besonders bei grossen Austrittswinkeln und bei beständigem Wechseln der Beobachtungsrichtung höchst unbequem sein würde, ist dasselbe gebrochen.[2]) Dadurch wird die Beobachtung sehr

1) Leider war ich bei dem Instrument, mit welchem die Versuche ausgeführt wurden, auf einen Kreis mit nur einem Nonius und 10′ directer Angabe beschränkt. Derselbe liess indess noch eine Schätzung auf 2—3′ zu.

2) Die mitgetheilten Beobachtungen sind mittelst geradsichtigem Fernrohr ausgeführt.

vereinfacht. Der geringe Lichtverlust durch das totalreflectirende Prisma im Fernrohr ist freilich in den Kauf zu nehmen. Die Anwendung eines gebrochenen Fernrohrs hat auch den Vortheil, dass das zur Untersuchung der Polarisationserscheinungen dienende Nicol mit Theilkreis von dem Fernrohr getrennt werden und deshalb zu Erschütterungen des ganzen Systems keinen Anlass geben kann. Dasselbe ist auf einem besonderen, verstellbaren Stativ horizontal befestigt und wird nach dem Gebrauch zur Seite geschoben. Man erleichtert auf diese Weise die Auffindung der Grenzcurven bei Krystallflächen ganz enorm. Als Ausgangspunkt für die Drehungen des Nicols gilt immer der für den Austrittswinkel $i = 0$ horizontal gestellte Faden des Fadenkreuzes.

Sämmtliche Einstellungen und Ablesungen an den Theilkreisen geschehen von der Vorderseite des Apparates und braucht der Beobachter weder seinen noch den Platz des Instrumentes zu verändern. Die Beleuchtung erfolgt von links. Die untere Stellschraube ($S$) dient zur Regulirung der Beleuchtung. Eine im Rücken des Beobachters zur Beleuchtung der Theilkreise aufgestellte Lampe hat für denselben keinen störenden Einfluss. Klemmvorrichtungen und Mikrometerschraube liegen auf der abgewendeten Seite des Apparates und lassen sich vom Beobachtungssitz aus leicht erreichen.

Der Anfertigung des Centrirapparates ist ganz besondere Sorgfalt zu Theil geworden, sofern die Axe des Cylinders mit der Stahlaxe zusammen fallen muss.

Die Zeichnung stellt die Vorrichtung im Schnitt dar. Die vier unteren Schrauben wirken in Verbindung mit einer Stahlkugel nach Art der Kugelgelenke; hierdurch wird die Cylinderaxe parallel zur Drehungsaxe des Apparates gestellt. Die vier darüber liegenden Schrauben drücken auf den konischen Ansatz der den Cylinder tragenden Platte, welche letztere auf der ringförmigen Erhöhung der mittleren Platte aufruht. Hierdurch ist man im Stande, die Cylinderaxe parallel mit sich selbst zu verschieben; gleichzeitig wird das ganze System zusammengepresst.

Der Apparat wirkt leicht, sicher und ist äusserst stabil.

Der Glascylinder ist mit schwarzem Kitt auf die obere Platte aufgekittet. Derselbe bleibt nach seiner Orientirung in fester Verbindung mit dem Centrirapparat und wird behufs Ersetzung durch einen Cylinder von anderer Brechbarkeit mit Hülse und Vorrichtung einfach abgehoben. Er kann aber jederzeit wieder aufgesetzt werden, ohne dass die Einstellung gelitten hätte.

Die Beleuchtungsvorrichtung für reflectirtes Licht (Fig. 10) besteht aus einem drehbarem Spiegel und einem rechtwinkeligen Rahmen, der mit stark durchscheinendem Papier (eventuell geölt) beklebt ist und hinter dem Cylinder in den Dreifuss eingesteckt werden kann. Statt der Anwendung eines solchen Schirmes, wie er auch bei Kohlrausch üblich ist, ziehe ich indess vor, die Lichtstrahlen durch eine Linse auf der Fläche zu vereinigen. In den meisten Fällen wird man aber zu streifend einfallenden Lichtstrahlen greifen, insbesondere, wenn man es mit verticalen Begrenzungsflächen des Objectes zu thun hat. (vgl. p. 201.)

Von Blendvorrichtungen wird nur ein dicht vor dem Objectiv des Fernrohres angebrachter, weiter Verticalspalt mit symmetrisch sich bewegenden Schneiden von einigem Vortheil sein. Ich habe indess auch diesen bei meinen Beobachtungen fortgelassen, und ist derselbe auch so lange zu entbehren, als man es mit horizontalen Grenzcurven zu thun hat. Nur bei stark geneigten Curven wie sie für Azimuthe zwischen $0^0$ und $90^0$ z. B. bei Kalkspath und Arragonit auftreten, ist derselbe anzuwenden.

Die theoretische Grenze der Brauchbarkeit des Glascylinders erstreckt sich auf Austrittswinkel von $0-90^0$. Die praktische wird natürlich enger bemessen sein. Unser Glascylinder wird somit für Objecte zu verwenden sein, deren Exponenten zwischen annähernd $N$ und annähernd einem Werthe $n$ liegen, der sich bestimmt zu $n = \sqrt{N^2 - 1}$.

Für Objecte mit stärkerem Brechungsvermögen als $N$ wird man zu einem Cylinder von höherer Brechbarkeit greifen müssen und bei solchen mit niedrigeren als $n$ entsprechend heruntergehen.

Dasselbe lässt sich auch durch successives Einfüllen von

Flüssigkeiten verschiedener Brechbarkeit in einen geschliffenen Hohlcylinder[1]) erreichen.

Versuche und Messungen, welche ich in dieser Richtung mit einer käuflichen, aber ungeschliffenen Glasröhre angestellt habe, haben speciell für Kalkspath parallel der Axe verhältnissmässig recht günstige Resultate ergeben. Diese Versuche waren die eigentlichen Vorversuche, und wurde erst, nachdem dieselben gelungen, mit dem Schleifen des Cylinders begonnen.

Die Anwendbarkeit des Apparates erstreckt sich ferner auf Voll- und Hohlkegel.

3) Der Glascylinder. — Der bei meinen Beobachtungen benutzte Cylinder wurde auf Bestellung von der Firma Schott und Genossen in Jena geliefert. Es ist die in dem neu erschienen Katalog p. 14 mit der Fabrik-Nr. O 41 versehene Glassorte „Schweres Silicat Flint", $N_D = 1.717$.

Geschliffen und polirt wurde derselbe in der mechanischen Werkstätte des Hrn. Wolz. Ich bin mir nicht bewusst, dass in der Optik jemals ähnliche Anforderungen an die Technik gestellt worden wären, und waren die Bedenken, welche der Güte des herzustellenden Cylinders entgegengebracht wurden, keine geringe.

Das, was erreicht wurde, hat meine Erwartungen weit übertroffen.

Die obere Fläche ist vollkommen eben und hat im Vergleich mit Prismen aus dem Physikalischen Institut die Prüfung mit Probeglas und Fernrohr sehr wohl bestanden. Die Fläche liegt ferner genau senkrecht zur Axe des Cylinders, und die Mantelfläche ist vollkommen kreisförmig im Querschnitt und gerade.

---

1) Man fülle einen ca. 10 — 15 cm weiten geraden Glascylinder mit Wasser und lasse die Oberfläche mit dem horizontal gestellten Rande des Cylinders abschneiden. Alsdann beleuchte man die Oberfläche mit streifend einfallenden homogenen (Na-) Lichtstrahlen. Die Werthe, welche hier in Betracht kommen, sind $N = 1{,}333$, $e = 48° 37'$, $i = 61° 41'$. Sieht man unter diesem Winkel von unten her durch den Cylindermantel nach der Oberfläche, so kann das auf grosse Entfernungen accommodirte Auge bei Hin- und Herbewegung des Kopfes ein beträchtliches Stück der geschlossenen Grenzcurve erkennen. — Der Versuch ist recht anschaulich und lässt sich mit geringen Hülfsmitteln erzielen.

Nicht nur, dass der Cylinder auf der Drehbank alle dem Mechaniker und Optiker zu Gebote stehenden Prüfungsmethoden zur Genüge ausgehalten hat, hat auch seine spätere optische Untersuchung bei den Beobachtungen selbst zur beständigen Controle über seine Güte und zur Bestätigung der Brauchbarkeit gedient.

Die Grössenverhältnisse des fertigen Glascylinders sind: Höhe 31 mm, Durchmesser 38 mm.[1])

4. Orientirung des Glascylinders. — Um zunächst die obere Fläche senkrecht zur Drehungsaxe zu stellen, bringt man das Fernrohr unter möglichst grossem Winkel gegen die Fläche und beobachtet das Spiegelbild etwa der Dachleiste eines entfernteren Hauses. Durch zweckmässige Benutzung der vier unteren Correctionsschrauben kann man es schnell dazu bringen, dass bei Drehung der Verticalaxe das Bild keine Verschiebung gegen das Fadenkreuz erleidet. Die Empfindlichkeit dieser Methode lässt sich enorm steigern, wenn man den Horizontalfaden des Fadenkreuzes und das Bild der sich von dem hellen Himmel scharf abhebenden Kante unter einen spitzen Winkel zu einander stellt und den schmalen Lichtkeil betrachtet.

Diese Methode führt, wie gesagt, schnell zum Ziel und leistet jedenfalls ebensoviel, als wenn man mit Benutzung eines Gauss'schen Oculars arbeitet. Es steht indessen nichts im Wege, letztere Controle nachträglich anzuwenden, und zwar mittelst eines auf das Ocular schräg aufgesetzten Glasplättchens, das nachher wieder herunter zu nehmen ist. Diese Lage des Fernrohres gibt zugleich den Anfangspunkt der um 90° vermehrten Winkel $i$.

Um zu erkennen, ob die Axe des Cylinders mit der Drehungsaxe zusammenfällt, bedient man sich zweckmässig eines feinen an den Bock angeklebten Zeigers und beobachtet den Lichtspalt zwischen diesem und dem Mantel. Man kann so schon zu einer ziemlichen Genauigkeit gelangen. Um die Orientirung zu einer vollkommenen zu machen, bringt man dicht hinter dem Cylinder eine Nadel an und betrachtet

1) Ungefähr dieselben Grössenverhältnisse sind bei den neu hergestellten Cylindern beibehalten worden.

mit dem Fernrohre durch den Cylinder hindurch das Schlagen der Nadelspitze.

Es versteht sich von selbst, dass die beiden geschilderten Correctionen alternirend erfolgen müssen, um schliesslich zu einer vollkommenen Orientirung zu gelangen.

Insbesondere ist auch Rücksicht auf die Nachwirkungserscheinungen zu nehmen.

Wichtig für die spätere Beobachtung ist die genaue Lage der Planfläche. Ist dieselbe nicht genau senkrecht zur Axe, so macht sich dies bei der Behandlung isotroper Medien durch eine kleine parallele Verschiebung der Grenze bemerkbar, sobald man die Verticalaxe dreht. Für die Berechnung des Brechungsexponenten freilich fällt der Einfluss dieses Fehlers heraus, wenn man das Mittel der um 180° auseinander liegenden höchsten und niedrigsten Lagen nimmt.

5) Die Prüfung des Cylinders. — Die Prüfung des Cylinders war eine doppelte. Zur Untersuchung diente ein kleines optisches Probeglas (rund) von ca. 6 mm Durchmesser ($n = 1{,}5136$). Dasselbe wurde unter Zugabe eines Tropfens Cassiaöl ($n = 1{,}58$) auf die Mitte der Planfläche gelegt. Man thut gut, nur sehr wenig Flüssigkeit anzuwenden und die Platte gelinde aufzudrücken, weil man sonst bei einem so leichten Körperchen nicht sicher ist, ob die untere Fläche desselben wirklich parallel zur Planfläche des Cylinders ist.

Die Beleuchtung erfolgte hier wie später nach Fig. 11 und wurde Na-Licht benutzt. Vor der Flamme, welche etwa $1^1/_2$ m entfernt stand, war ein Schirm angebracht mit etwa fingerbreitem Ausschnitt. Die durch die Oeffnung hindurchgelangenden Strahlen wurden durch eine grössere Linse auf der oberen Fläche des Cylinders wieder vereinigt; sie beleuchtete die verticalen Begrenzungsflächen des Objectes.

Kurze Zeit nach dem Auflegen (zur Ausgleichung von Temperaturdifferenzen) erschien die horizontale Grenze haarscharf und zeigte bei einer vollständigen Umdrehung des Cylinders nicht die geringste Wanderung nach oben oder unten.

Es bedarf wohl nur des Hinweises, dass die Reinigung des Objectes sowohl wie der Cylinderfläche eine äusserst

sorgsame sein muss.[1]) Schon ein kleines Staubtheilchen kann die aufgelegte Fläche in eine mehr oder weniger geneigte Lage bringen, woraus dann mit Nothwendigkeit die Bewegung der Grenze folgt. Ueber das Vorhandensein von derartigen störenden Einflüssen gibt also die Beobachtung bei einmal orientirten Cylindern sofort Aufschluss.

Die zweite Prüfung bezieht sich auf die Güte des Mantels. Es war zu befürchten, dass der Cylinder nicht genau gerade, wohl rund, aber von abwechselndem Durchmesser sei. Ist letzteres aber der Fall, so muss der Grenzstrahl auch unter veränderlichem Austrittswinkel den Mantel verlassen, sofern eben bei einem Verschieben der kleinen Glasplatte der Strahl den Mantel des Cylinders an verschiedenen Stellen trifft.

Der Cylinder hat auch diese Probe sehr wohl bestanden. Wurde das Fadenkreuz auf die Grenzlinie eingestellt, und das Probegläschen vorsichtig auf der Oberfläche hin und her verschoben, so war auch hier keine Bewegung der Grenze sichtbar.

Des weiteren handelte es sich um die Bestimmung des Exponenten $N_D$ für den Cylinder.[2])

Es wurde ein im physikalischen Institut befindliches grosses Glasprisma auf die mittelst $\alpha$-Monobromnaphtalin ($\mathfrak{N}_D = 1{,}66$) benetzte Oberfläche gelegt. Der Exponent des Prismas war durch vielseitige und genaue spectrometrische Messungen hinlänglich bekannt zu $N_D = 1{,}61812$. Die Messung des Austrittswinkels $i$ ergab als Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen, bei welcher stets andere Theile des Kreises benutzt wurden, $i = 34^0\ 43'$, woraus sich ableitet:

$$N_D = 1{,}7151.$$

Genau derselbe Werth ergab sich bei Benutzung von Quarz- und Kalkspathpräparaten, deren Exponenten ja mit grosser Genauigkeit bekannt sind.

Aus der Uebereinstimmung dieser bei verschiedenen Austrittswinkeln für $N_D$ gefundenen Werthe lässt sich schliessen, dass locale Unregelmässigkeiten in der Mantelfläche des Cylinders merklich nicht vorhanden sind. Indessen kann der Ein-

1) Hierzu empfiehlt sich am besten alte, reine Leinewand.

2) Zu jedem Cylinder der neu gebauten Instrumente ist ein von derselben Glassorte geschliffenes Prisma beigefügt.

spruch erhoben werden, dass der Cylinder nicht vollkommen gerade, sondern etwas conisch verlaufe.

Die ja möglicherweise vorhandene Neigung lässt sich aber berechnen. Sofern nämlich durch die Bedingung $N.\sin e = n$, der Winkel $e$ bekannt, also die Richtung des im Cylinder befindlichen Grenzstrahles bestimmt ist, die Messung aber die Neigung des austretenden Strahles gegen die Verticale zur Axe feststellt, ist der Neigunswinkel $\delta$, welchem das auf die conische Mantelfläche gefällte Loth mit dem auf den geraden Cylindermantel gefällten macht, an die Bedingung geknüpft: $\sin(i+\delta)/\sin(i'+\delta) = N$. Nehmen wir für $N_D$ einen um einige Einheiten der vierten Decimale kleineren Werth, etwa 1,7148 als richtig an, so genügt dieser Gleichung der Werth $\delta = +3{,}7'$. Das macht für den Oeffnungswinkel des Kegels 7,4′ auf eine Strecke von 31 mm. Demzufolge müsste der Cylinder an seinem oberen Ende um 0,064 mm dünner sein, als am unteren. Es ist das aber eine Dickendifferenz, die in auffallender Weise würde zu Tage getreten sein, und die selbst ein ziemlich grober Taster nachzuweisen im Stande ist.

Ich nehme also den angegebenen Exponenten $N_D = 1{,}7151$ als für den Glaskörper streng gültig an. Derselbe ist den folgenden Messungen zu Grunde gelegt.

6. Beobachtungen. Ich werde mich darauf beschränken, nur einige wenige Messungen mitzutheilen, die übrigens sämmtlich in wenigen Stunden ausgeführt wurden; denn es ist mir gegenwärtig nur darum zu thun, die allgemeine Anwendbarkeit meines Apparates auf feste und flüssige, isotrope und anisotrope Medien zu demonstriren.

Einige der untersuchten Flüssigkeiten sind diejenigen, welche ich in diesem Sommer bei meinen Beobachtungen mit dem Kohlrausch'schen Totalreflectometer benutzt habe[1]) mit Ausnahme von Terpentinöl. Die Temperaturformeln sind die damals gefundenen; die Neumessung hat nur sehr geringe Aenderungen nachweisen können.

Da die Beobachtung mit streifend einfallendem Licht wegen des Contrastes zwischen Hell und Dunkel zu grosse

1) Pulfrich, vgl. p. 193. Anm. 1.

Vortheile bietet, wurde, um diese Methode auch bei Flüssigkeiten zu ermöglichen, eine Glasröhre aufgekittet, die, beiderseits offen, zur Aufnahme von Flüssigkeit und Thermometer bestimmt ist. — Hat man nur geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so greift man zweckmässig zu möglichst engen Röhren.

In der folgenden Zusammenstellung fällt nur Schwefelkohlenstoff durch seine stark abweichenden Resultate auf. Es ist dies aber eine Folge der schnellen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs in der weiten offenen Röhre und der dadurch bedingten Temperaturerniedrigung. Um die Grenze scharf zu erhalten, musste beständig umgerührt werden. Ein Deckel würde diesem Uebelstande abhelfen.

| Flüssigkeiten: | $t^0$ | $i$ | $n$ beob. | $n$ spectrometr. | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-Monobromnaphtalin. $n_{16,2^0} = 1{,}6585.0$ ($\Delta_1{}^0 = 44$) | 13,6° | 25° 39′ | 1,6597 | 1,6596.4 | — 0.6 |
| Schwefelkohlenstoff. $n_{20^0} = 1{,}6277.5$ ($\Delta_1{}^0 = 83$) | 17° | 32° 28′ | 1,6291 | 1,6302 | +11 |
| | 16 | 32 20 | 1,6298 | 1,6311 | +13 |
| | 15 | 32 11 | 1,6305 | 1,6319 | +14 |
| | 14 | 32 0 | 1,6314 | 1,6327 | +13 |
| | 13 | 31 50 | 1,6322 | 1,6336 | +14 |
| | 10,2 | 31 19 | 1,6346 | 1,6359 | +13 |
| Aethylenbromid. $n_{22,5^0} = 1{,}5363.1$ ($\Delta_1{}^0 = 55{,}5$) | 15,8° | 49° 4′ | 1,5399.5 | 1,5400.3 | + 0.8 |
| | 16,2 | 49 5 | 1,5398.5 | 1,5398.1 | — 0.4 |
| Terpentinöl. $\Delta_1{}^0 = 0{,}00047$ nach Olds (Quincke) | 16,8° | 61° 23′ | 1,4735 | — | — |
| | 16,0 | 61 20 | 1,4738.5 | — | — |
| | 15,4 | — | — | 1,4738.3 | — |
| | 15,0 | 61 18 | 1,4740 | — | — |

Im übrigen ist die Uebereinstimmung mit den auf spectrometrischem Wege gefundenen Exponenten eine vollkommene. Bezüglich der Beobachtungsfehler sei noch bemerkt, dass ein Fehler von 1′ in der Bestimmung von $i$ einen Maximalfehler von 1 Einheit der vierten Decimale von $n$ nach sich zieht. Wie aus der kleinen Fehlertabelle hervorgeht, nimmt der Einfluss auf $n$ für grössere und kleinere Winkel als 45° bedeutend ab.

$N_D = 1{,}7151.0.$

| $i$ | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_D$ | 1,7062.9 | 1,6806.5 | 1,6406.0 | 1,5900.9 | 1,5345.2 | 1,4804.0 | 1,4847.5 | 1,4041.8 |
| $\Delta_1$ | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 0.8 | 0.5 | 0.3 |

Der Cylinder umfasst also Exponenten bis herunter zu 1.40. Mit einem Cylinder $N_D = 1.60$ würden alle Flüssigkeiten geringerer Brechbarkeit (Wasser, Alkohol etc.) der Messung zugänglich werden.[1])

Was die Krystalle angeht, so genügte ein Blick in das Fernrohr unter gleichzeitiger Drehung der Verticalaxe, um zu erkennen, ob man es mit isotropen oder anisotropen, optisch ein- oder zweiaxigen Krystallen zu thun hatte und gab Aufschluss über die Lage der optischen Axen. Die Krystalle wurden in Form von kreisrunden Platten mit verticalen Begrenzungsflächen verwandt.

Besonders instructiv und die Wirkungsweise des Apparates recht veranschaulichend war die Beobachtung an Quarz, dessen Extrem-Exponenten so nahe zusammenliegen, dass das Gesichtsfeld beide Grenzen umfasst. Fig. $13_a$ zeigt den aufgerollten Mantel des Cylinders und darin eingezeichnet die Grenzcurven für eine Quarzplatte parallel der Axe.

Fig. $13_b$ soll den Totaleindruck der Grenzcurven veranschaulichen, wie sich dieselben dem im Glase befindlichen Auge vor einer unendlich ausgedehnten und ringsum beleuchteten Quarzplatte darbieten würden.[2])

Die Platte war mittelst Canadabalsam an ein Glasplättchen festgekittet. Durch Drehen der Verticalaxe konnte man, das Fernrohr festgelegt, das Wandern der Grenzcurve $II_a$, welche dem veränderlichen, extraordinären Strahle des Quarzes entspricht, am Auge in continuirlicher Folge vorbeiführen. Das eingezeichnete Oval bezeichnet die ungefähre Grösse des Gesichtsfeldes. Die Curve $II_b$ entspricht dem ordinären Strahl und bleibt constant. — Zugleich ergab

1) Da der Cylinder erst für anisotrope Medien von besonderem Werthe ist, so thut für Flüssigkeiten ein Prisma von 45°, dessen eine Fläche horizontal liegt, genau dieselben Dienste. Speciell zu diesem Zwecke lässt sich das Instrument bedeutend einfacher herstellen und leistet so dem Chemiker, sofern es auf rasche und genaue Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten ankommt, erhebliche Vortheile dem gewöhnlichen spectrometrischen Verfahren gegenüber, zumal da in der zweiten Mittheilung gezeigt werden soll, dass die Anwendbarkeit des Apparates sich nicht auf homogenes Licht beschränkt. —

2) vgl. Sénarmont, Pogg. Ann. 97. p. 605. 1856.

die Prüfung mit dem Nicol das abwechselnde Verschwinden der beiden Grenzen bei Drehungen desselben um 90°.

Ausser den Grenzcurven, welche dem Quarz eigenthümlich sind, treten noch auf: die Grenzcurven für Cassiaöl (I, $n = 1{,}5822$), für den Kitt (III, $n = 1{,}5404$) und für das Glasplättchen (IV, $n = 1{,}5781$). Bei dem benutzten Präparate lagen zufällig die verschiedenen Schichten in stetiger abnehmender Folge der Exponenten übereinander.

Sämmtliche Grenzen treten sehr scharf hervor; das ganze Gesichtsfeld war von hübschen, parallel zu den Grenzen verlaufenden Interferenzstreifen durchzogen, oder besser von mehreren Systemen, deren erstes bei der I. Grenze begann.

Das Zusammenfallen der beiden Grenzcurven $II_a$ und $II_b$ für 0° und 180° war zugleich ein Beweis, dass die Quarzplatte genau parallel zur optischen Axe geschliffen war.

Eine senkrecht zur optischen Axe gelegene Fläche zeigte zwei constant bleibende Curven, ausser $II_b$ noch eine in der Höhe der Berge gelegene gerade Grenze. Für Quarzplatten, die unter einem bestimmten Winkel gegen die optische Axe geschliffen waren, trat wieder eine Veränderlichkeit im Sinne der Curve $II_a$ ein, doch so, dass die Annäherung an $II_b$ mit dem wachsenden Parallelismus der Ebene zur optischen Axe stets zunahm.

Für die Quarzplatte parallel der Axe erhielt ich $n_e = 1{,}5532$, $n_0 = 1{,}5442$, während Rudberg die übereinstimmenden Zahlen 1,55328 und 1,54418 angibt.

Für die verschiedenen Azimuthe $\delta$ wurden, als Mittel aus den 4 Quadranten, folgende Zahlen für den variablen Exponenten erzielt. —

| $\delta$ | $i$ | $n$ | $\delta$ | $i$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 48° 16′ | 1,5442 ($n$ ord.) | 50° | 47° 23′ | 1,5492 |
| 10 | 48 14 | 1,5444 | 60 | 47 8 | 1,5506 |
| 20 | 48 5 | 1,5453 | 70 | 46 50 | 1,5517 |
| 30 | 47 54 | 1,5463 | 80 | 46 46 | 1,5526 |
| 40 | 47 39 | 1,5477 | 90 | 46 40 | 1,5532 ($n$ extraord.) |

Für eine senkrecht zur Mittellinie geschliffene Gypsplatte ($t = 16°$) erhielt ich (vgl. Fig. 14) $\alpha = 1{,}5200$, $\beta = 1{,}5220$, $\gamma = 1{,}5292$. — Bei einer parallel zur optischen Axenebene geschliffenen Gypsplatte wurde $\beta$ in

Fig. 14, eine constante Gerade. Die andere Curve wanderte zwischen den Extremlagen $\alpha$ und $\gamma$ hin und her. Die Einstellung auf die 4 Durchschnittspunkte mit $\beta$ und Ablesung am unteren Theilkreis ergaben für den optischen Axenwinkel direct 58°.

Ich beschränke mich einstweilen auf die Mittheilungen dieser Versuche, da dieselben besonders geeignet sind, die Wirkungsweise meines Apparates zu veranschaulichen.

7. Vorzüge des Totalreflectometers. — Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, dass das beschriebene Instrument sich durch Einfachheit und Schnelligkeit der Messungen auszeichnet. Von Totalreflectometern sind bekannt und vorzugsweise im Gebrauch die von Kohlrausch, Fuess, Abbe, E. Wiedemann, Feussner und anderen. Statt eines ausführlichen Vergleichs mit jedem einzelnen Instrument hebe ich nur einige allgemeine Gesichtspunkte hervor.

Insbesondere ist das lästige Ankleben der Präparate an Drehvorrichtungen, das bei einigermassen grossen Objecten immer etwas misslich ist, und deren besondere Orientirung fortgefallen. Das beliebig geformte Object wird mit seiner angeschliffenen Fläche auf die ein für allemal orientirte Planfläche des Cylinders aufgelegt.

Da sich der Cylinder mit sammt dem Object dreht, so kann von einem Schleifen des Objectes an der Glasfläche keine Rede sein. Bei dieser Manipulation erleidet in der Regel Prisma oder Object, je nach Härte, Schiffbruch. Es ist das ein für das beschriebene Totalreflectometer bei werthvollen Objecten nicht zu unterschätzender Vortheil.

Im Vergleich mit dem Kohlrausch'schen Apparat bleibt die Stellung der Beleuchtungsflamme immer dieselbe, und genügt eine einzige Einstellung, um den gesuchten Exponenten zu erhalten.

Eine für jeden Cylinder aufgestellte Tabelle oder eine am Verticalkreis angebrachte empirische Theilung würde den Gebrauch des Instruments noch mehr erleichtern.

Gleichzeitig theilt das Instrument den Vortheil, der das Prismenverfahren vor dem Kohlrausch'schen aus-

zeichnet, nämlich einen grösseren Theilkreis zur Bestimmung der Azimuthe anwenden zu können und mit geringen Flüssigkeitsmengen auszukommen.

Die Zahl der Fehlerquellen der Messungen ist eine sehr geringe. Zudem ist der Beobachter im Stande, dieselben während der Beobachtung beständig zu controliren und durch Drehen des Cylinders um 180° einfach zu eliminiren.

Vor allen Dingen aber lassen sich die Erscheinungen der Totalreflexion in continuirlicher Weise verfolgen, was in dieser einfachen und übersichtlichen Form, durch welche der Genauigkeit der Messungen kein Eintrag gethan wird, bei keinem bisherigen Totalreflectometer möglich ist.

Das Totalreflectometer ist in seiner vorliegenden Gestalt nicht blos für homogenes Licht bestimmt; es hindert nicht, weisses Licht anzuwenden, sobald man nur an Stelle des Fadenkreuzes den horizontal oder vertical gestellten Spalt eines geradsichtigen Spectroskops anbringt.

Während ich mich in der gegenwärtigen Mittheilung auf Beobachtungen mit Na-Licht beschränkt habe, soll in einer demnächst folgenden zweiten Mittheilung die Anwendbarkeit des Totalreflectometers auf weisses Licht demonstrirt werden. Es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, dass auch das Kohlrausch'sche Instrument, von dem bisher wohl allgemein angenommen wurde, dass es nur für homogenes Licht zu brauchen sei, für Messungen mit weissem Licht vortheilhafte Verwendung finden kann.

Bonn, Ende October 1886.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXX.

# I. *Ueber die Schwingungen fallender Tropfen; von Philipp Lenard.*

(Hierzu Taf. III Fig. 1—3b.)

1. Im Folgenden ist versucht, aus den ellipsoidischen Schwingungen frei fallender Tropfen, durch welche Savart[1]) zuerst die Bäuche und Knoten der zerfallenen Wasserstrahlen erklärte, die Magnus stroboskopisch beobachtete[2]) und Lord Rayleigh[3]) berechnete, die Oberflächenspannungen zu finden.

Die Veranlassung zu dieser Arbeit gab mir eine Aufforderung des Hrn. Geheimrath v. Helmholtz, die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten auf eine neue Art zu messen, und ich verfiel auf jene Schwingungen, weil man erwarten konnte, die zwei Hauptschwierigkeiten solcher Messungen, die uns Prof. Quincke in einer langen Reihe von Untersuchungen über Capillarerscheinungen[4]) kennen gelehrt hatte, zu umgehen: einmal den Randwinkel, dessen Abhängigkeit von ausserordentlich dünnen, variablen Schichten an den Oberflächen der festen Körper ihn bei nicht vollständig benetzenden Flüssigkeiten so unbeständig macht, und zweitens die Abnahme der Spannung der Oberflächen in der Zeit zwischen Bildung und Messung derselben. Ein Randwinkel kommt in der That bei den Schwingungen dieser frei fallen-

1) Savart, Ann. de chim. et de phys. **58.** p. 337. 1833.
2) Magnus, Pogg. Ann. **95.** p. 1. 1855 u. **106.** p. 1. 1859.
3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29.** p. 71. 1879.
4) Quincke, Pogg. Ann. **105.** p. 1. 1858; **134.** p. 156. 1868; **135.** p. 621. 1868; **137.** p. 402. 1869; **138.** p. 141. 1869; **139.** p. 1. 1870; **160.** p. 337 u. 560. 1877. Wied. Ann. **2.** p. 145. 1877. (Das Verständniss dieser Untersuchungen ergibt sich nur im Zusammenhange aller.)

den Tropfen gar nicht in Betracht, und ihre immer frisch sich bildende Oberfläche kann nach einer beliebig feststellbaren kurzen Zeit beobachtet werden, was ein besonderer Vorzug dieser Art der Beobachtung ist und sie insbesondere bei Flüssigkeiten, deren Spannung sich stark ändert, interessant macht; aber es ist eigenthümlich, dass die Veränderlichkeit bei dieser Bewegungserscheinung von Oberflächen sehr stark hervortritt, sodass sich in dieser Beziehung meine Erwartung nicht ganz bestätigt hat. Umsoweniger darf ich es hier unerwähnt lassen, dass Prof. Eötvös durch Einschmelzen in Glaskugeln, aus denen die Luft durch Kochen ausgetrieben wurde, die Spannung des Wassers ganz constant erhalten hat. Seine Untersuchung[1]), welche vor nicht langer Zeit erst in diesen Annalen im Auszuge erschien, war mir vordem leider unbekannt.

2. Sei die Form eines freien Tropfens zu irgend einer Zeit $t$ gegeben als Rotationsfläche durch den Meridianschnitt, dessen Radiusvector $r$ als Function des Polarwinkels $\Theta$ entwickelt sei nach Kugelfunctionen $P_n(\cos\Theta)$:

$r = a_0 + a_1 P_1(\cos\Theta) + a_2 P_2(\cos\Theta) + \cdots\cdots + a_n P_n(\cos\Theta) + \cdots,$

und angenommen, dass sämmtliche Grössen $a_1$, $a_2 \ldots a_n, \ldots$, welche die Amplituden bestimmen und Functionen der Zeit sind, gegen $a_0$ verschwindend klein bleiben, so findet Lord Rayleigh in der schon citirten Untersuchung:
die potentielle Energie der Oberfläche

$$P = 2\pi\alpha \sum (n-1)(n+2)(2n+1)^{-1} a_n^2 \text{ und}$$

die kinetische Energie der Massentheile

$$K = 2\pi\sigma a^3 \sum (2n+1)^{-1} n^{-1} \left(\frac{da_n}{dt}\right)^2,$$

worin $\alpha$ die Spannung längs eines Streifens der Oberfläche von der Breite Eins, $a$ den Radius einer Kugel, die das Volumen des Tropfens hat, und $\sigma$ seine Dichte bedeutet. Daraus folgt:
1. Da keine Producte verschiedener $a_n$ und $da_n/dt$ in $P$ und $K$ vorkommen, dass die Schwingungen, die den einzelnen

1) Eötvös, Mathematikai és Természettudományi Értesítő. 3. p. 55. Wied. Ann. 27. p. 448. 1886.

Kugelfunctionen entsprechen, unabhängig voneinander geschehen; ähnlich also den Partialschwingungen einer Saite nach einzelnen trigonometrischen Functionen; 2. nachdem $a_n = \cos(2\pi(t/T) + \varepsilon)$ gesetzt ist, aus dem Princip der Erhaltung der Energie

$$\frac{dP}{dt} + \frac{dK}{dt} = 0,$$

die Periode der Schwingungen nach $n$-ten Kugelfunctionen:

$$(1) \qquad T_n = \sqrt{\frac{3\pi}{n(n-1)(n+2)} \cdot \frac{p}{g \cdot \alpha}};$$

$p$ ist das Tropfengewicht, $g$ die Beschleunigung.

$n = 1$ gibt keine Bewegung; $r = a_0 + a_1 P_1(\cos\Theta) = a_0 + a_1 \cos\Theta$ bestimmt eine Kugel.

$n = 2$ liefert die langsamsten Schwingungen, sie sind ellipsoidisch, denn $r = a_0 + a_2 P_2(\cos\Theta) = a_0 + a_2(\frac{3}{2}\cos^2\Theta - \frac{1}{2})$ ist sehr nahe die Gleichung einer Ellipse. Lord Rayleigh hat die Dauer dieser Schwingungen an den Tropfen eines Wasserstrahls in einem Versuch gemessen; dieselbe Zeit aus dem Tropfengewicht und der Oberflächenspannung $\alpha = 8{,}1$ mg/mm berechnet ergab ihm einen etwas abweichenden Werth; Lord Rayleigh schreibt diese Abweichung der übergrossen Amplitude zu.

$n = 3, 4, \ldots$ entsprechen raschere Schwingungen, höhere Partialschwingungen zur ellipsoidischen, die aber unharmonisch sind, denn sie stehen in keinem rationalen Verhältniss der Dauer mit ihr. Die Formen, welche der Tropfen bei $n = 3$ durchläuft, sind durch $r = a_0 + a_3(\frac{5}{2}\cos^3\Theta - \frac{3}{2}\cos\Theta)$ gegeben, Fig. 1 stellt sie aus der einen Hälfte der Schwingung dar, eine halbe Schwingungsdauer später, nachdem die Gleichgewichtskugel durchlaufen, ist nur Oben und Unten vertauscht, also die Zeichnung verkehrt zu betrachten.

3. Die Objecte meiner Beobachtungen bilden nicht Tropfen eines Strahls, sondern solche, die von einer verticalen Röhre mit kreisförmiger Mündung einzeln abfallen. Dieselben erfordern weniger Flüssigkeit, schwingen in weit kleineren Amplituden als jene, und es lässt sich auch ihr Gewicht mit Leichtigkeit genau bestimmen.

Es ist nöthig, dass wir zuerst untersuchen, welchen Anstoss zu Schwingungen die Tropfen beim Abfall erhalten, und welche der Partialschwingungen dadurch zu Stande kommen; ich beschreibe in diesem Abschnitt die zur Beantwortung dieser Fragen angewandten Apparate.

Das beste Mittel zur Beobachtung ist der electrische Funke; vom hellen Hintergrund eines zwischen Funken und Tropfen gestellten durchscheinenden Schirms heben sich die schwarzen Contouren der Tropfen aufs schärfste ab. Stellt man den Interruptor einer Inductionsrolle so ein, dass er soviel Stromunterbrechungen in der Zeiteinheit gibt, als Tropfen abfallen, oder etwas mehr oder weniger, so beleuchten die Funken immer dieselbe, oder kurz vorhergehende oder einander nachfolgende Phasen der Erscheinung, sodass das Auge den Eindruck hat, als ob der Tropfen vor dem Schirm schwebend bliebe oder sich langsam aufwärts oder abwärts bewegte, und man die Veränderungen seiner Form leicht verfolgen kann. Ein merkwürdiger Anblick ist es, zu sehen, wie der Tropfen, sich aufwärts bewegend, alle Formen langsam rückwärts durchläuft, wie sich ihm von der Röhre der Flüssigkeitsfaden entgegenstreckt, ihn wieder aufnimmt, und er an der Röhre hängen bleibt. Das Auge erträgt bei solchem continuirlichen Verlauf der Erscheinung leicht weit grössere Zeitintervalle von einem Funken oder Tropfen bis zum nächsten als die Dauer eines Lichtdruckes währt, $^1/_8$ Secunde, ohne den dunklen Zwischenraum zu verspüren, wenn die Aufmerksamkeit nicht besonders auf ihn gerichtet ist.

In grösserer Tiefe unter der Röhre reicht dieses Beobachtungsmittel nicht mehr aus, da ist die Fallgeschwindigkeit schon so gross, dass die kleinste Unregelmässigkeit im Unterbrecher, verursacht durch das frühere oder spätere Abreissen des Quecksilberfadens, den selbst ein Platinstift immer nach sich zieht[1]), schon ein bedeutendes scheinbares Hüpfen des Tropfens verursacht, was die Wahrnehmung der Formen sehr erschwert und das Auge angreift. Deswegen habe ich noch eine andere Einrichtung angewandt, die Tropfen zu be-

1) Merkwürdiger Weise zieht der Platinstift nur dann das Quecksilber nach sich, wenn Strom durchgeht.

leuchten, welche auch zugleich beweisen wird, dass die eben erwähnte Unregelmässigkeit nicht an dem Abfall der Tropfen selber, der mit grosser Regelmässigkeit bei einem Tropfen genau wie beim nächsten vor sich geht, sondern nur vom Quecksilberunterbrecher herrührt. Es wurde nämlich durch die fallenden Tropfen selbst der primäre Strom des Inductoriums unterbrochen und durch den Funken des Inductionsstromes der nächste, höhere, nachfolgende Tropfen beleuchtet. Der kleine Apparat, der hierzu in den primären Stromkreis eingeschaltet wurde, bestand aus einem ca. 20 cm langen federnden horizontalen Stahlstreifen, am einen Ende befestigt, am anderen Ende eine Korkplatte tragend, auf die die Tropfen auffallen; nahe diesem Ende mit der Korkplatte ist an den Stahlstreifen noch ein aufwärts gerichteter, etwa 1 mm dicker, flach endender Platinstift gelöthet, den er gegen eine amalgamirte Kupferplatte drückt. Stahlstreifen und Kupferplatte sind an der unteren Fläche einer Holzleiste befestigt; durch den Streifen und Stift tritt der Strom ein, durch die Kupferplatte aus. Jeder auffallende Tropfen gibt der Feder einen Stoss nach abwärts, entfernt so auf einen Augenblick den Platinstift von der amalgamirten Platte und lässt damit einen Funken im secundären Stromkreis entstehen.

Durch diese Funken beleuchtet, erscheint jeder Tropfen an der Stelle und in der Form des vorhergehenden, und man hat es so durch Höher- und Tieferstellen des Unterbrechers in der Gewalt, jede beliebige Phase zur Beobachtung festzuhalten.

Gebraucht man die Vorsicht, die Kupferplatte nicht mit zu viel Quecksilber zu bedecken und die Unterbrechungsstelle zur Vermeidung von Erhitzung durch den Extrastromfunken unter Wasser zu bringen, so kann man den Tropfen ganz gut an das Fadenkreuz eines Fernrohres bringen, um durch die Constanz seiner Höhe alle Einflüsse zu untersuchen, welche die Tropfenbildung unregelmässig machen können.

Es zeigt sich, dass bei Anwendung des gleich zu beschreibenden Ausflussrohres, wenn man mit der Tropfengrösse über ein gewisses Maass nicht hinausgeht und Erschütterungen vermeidet, nur kleine Schwankungen der Höhe

stattfinden, während die Formen völlig beständig wiederkehren. Die Empfindlichkeit steigert sich natürlich mit der Tiefe, in der man beobachtet, sodass man mehr als 1 m unter dem Auflussrohre Schwankungen von mehreren Millimetern kaum vermeiden kann. Zu grosse Tropfen, Wassertropfen von einem Rohr mit sechs und mehr Millimetern Durchmesser, lassen zu heftige Schwingungen beim Abreissen in dem nachströmenden Flüssigkeitstheil zurück, welche dann auf das frühere oder spätere Abreissen des nächsten Tropfens von Einfluss sind. Ueberhanpt hat sich ergeben, dass grosse Tropfen auch aus vielen anderen Gründen zu genauen Messungen ungeeignet sind.

Damit die Tropfen genaue Rotationskörper mit vertical bleibenden Axen werden, ist es nöthig, dass nicht nur die Ausflussöffnung ein horizontaler Kreis sei, sondern auch die Röhre, deren Mündung sie bildet, die Flüssigkeit in genau verticaler Richtung zufliessen lasse. Um ein geeignetes Ausflussrohr zu erhalten, zog ich ein Glasrohr, das kreisförmigen Querschnitt und überall gleich dicke Wand hatte, so aus, dass es sehr dünnwandig und von dem verlangten Durchmesser wurde, und schnitt es an der regelmässigsten Stelle entzwei. Der entstandene Querschnitt steht nicht genau genug senkrecht auf der Röhrenaxe und ist überhaupt nicht eben. Um beides zugleich einfacher und sicherer als durch Abschleifen zu erreichen und auch vollständige Benetzung zu sichern, beschnitt ich ein Stück feines ungeleimtes Seidenpapier mit scharfem Messer und Lineal geradlinig und wickelte es um das Röhrenende so in einigen Windungen herum, dass es die Röhre etwas verlängerte, und eine Windung die andere genau deckte; darauf wurde das Papier am oberen Theile festgebunden. Die so erhaltene Röhre, *p*, Fig. 2 auch Fig. 3, braucht nur mit Hülfe eines Bleilothes, indem man dabei hauptsächlich auf ihren unteren Theil achtet, senkrecht gestellt zu werden, damit alle Bedingungen zur verlangten Regelmässigkeit erfüllt sind.

Um die Geschwindigkeit des Zuflusses zu reguliren, lässt man die Flüssigkeit am besten eine enge Röhre passiren, *r* in Fig. 2 und 3, in der man einen Glasfaden von passender

Dicke verschieben kann. Je nachdem man den Zufluss langsamer oder schneller wünscht, verändert man den Reibungswiderstand der Flüssigkeit durch Hinein- oder Herausschieben des Glasfadens. Ein Hahn würde zu plötzlich abschliessen; Kautschuk mit Quetschhahn gibt der elastischen Nachwirkung wegen einen immerfort veränderlichen Zufluss, was sich sehr auffallend bemerkbar macht, wenn man mit der Funkenbeleuchtung durch den Neef'schen Hammer oder einer constant rotirenden stroboskopischen Scheibe beobachtet; nimmt der Zufluss dabei ab, so steigt der beleuchtete Tropfen, im entgegengesetzten Falle sinkt er.

Zwischen diesem engen Theil mit dem Glasfaden und der Mündung war das Rohr noch etwas erweitert, damit die Flüssigkeit von etwaigen Wirbelbewegungen zur Ruhe kommen könne, bevor sie den Tropfen bildet; ich habe aber keinen Unterschied gefunden, wenn ich diese Erweiterung wegliess.

Aus der beigegebenen Zeichnung ist das übrige am Ausflussapparat von selbst verständlich; Fig. 2.

4. Welches die Phasen sind, die die Tropfen durchlaufen, kann ich am besten an der Hand von Abbildungen der merkwürdigsten derselben erläutern, die ich mit dem beschriebenen Ausflussapparat und Stromunterbrecher in der photographischen Camera erhielt, (Fig. 3[b]). Es sind etwas vergrösserte Bilder; zur Orientirung diene die Länge 1 cm. Betrachten wir zuerst die Reihe I, in der das Ausflussrohr mit photographirt ist; seine Mündung hat sich in den Bildern (mit Ausnahme eines) nicht markirt, weil der Wasserkörper das Licht durch Brechung ebenso von der Camera abhielt, wie der Papierstutzen durch seine Undurchsichtigkeit, ihre Höhe ist daher durch eine Linie markirt; sie ist in der ganzen Reihe dieselbe. Das erste Bild gibt den Moment der Abtrennung; der recht genau ellipsoidische Tropfen hängt eben noch an einem Wassergebilde, das einer nach abwärts gekehrten Bleistiftspitze nicht unähnlich ist. Eine ähnliche Zeichnung gibt Magnus in seinen hydraulischen Untersuchungen[1]); er be-

1) a. a. O., 106.

obachtete nach der unvollkommeneren Methode der stroboskopischen Scheiben. Wie man sieht, würde diese Anfangsform rein ellipsoidische Schwingungen geben, wenn nicht die oberen Theile des Tropfens durch die Zusammenziehung der Oberfläche ähnlich wie beim Zerfall unstabiler Flüssigkeitscylinder, eben aus dem Ligament herausgetrieben, in heftiger Bewegung nach abwärts begriffen wären. Dies hat denselben Erfolg, als ob die Anfangsform bei ruhenden Theilchen eine ganz andere als ein Ellipsoid gewesen wäre, etwa ein solches mit einer Ausbuchtung am oberen Theile. Die Wirkung zeigt sich schon im nächsten Moment (0,001 Sec. später); da ist der Tropfen oben ganz abgeflacht, bei Beobachtung schief von oben scheint er sogar eine Vertiefung zu haben. Das herabhängende Ligament wird durch die Oberflächenspannung zugleich nach oben gezogen und wellenförmig in kleinere Tropfen abgetheilt, die aber in diesem Falle sich noch zu einem zusammenziehen, der seine Wurfbewegung nach aufwärts (bis Bild 8), dann nach abwärts fortsetzt; er kann sogar mit dem nachströmenden Wassertheil zusammenstossen, was hier nicht geschieht, aber bei Flüssigkeitsstrahlen die Regel und, wie Lord Rayleigh gezeigt hat, die Ursache ihres Zersprühens ist. Der grosse Tropfen flacht sich von oben immer mehr ab, während der untere Theil in den vier oder fünf ersten Bildern fast ganz unverändert bleibt; es durchläuft der ringförmige Wasserberg, der die Ränder der ersten Abplattung bildet, von oben nach unten den ganzen Tropfen, bis er unten zusammenschlägt, und zugleich das Ganze wieder ein langgestrecktes Ellipsoid wird. Natürlich ist dies keine durch die Erdanziehung, sondern durch die Oberflächenspannung bewegte Welle, wie die feinen Kräuselungen von Wasserflächen. Inzwischen erscheinen am unteren Theil noch merkwürdige Ausbuchtungen (Bild 6 und 7), aber trotz dieser complicirten Formen erkennt man im ganzen die ellipsoidische als Hauptschwingung, überdeckt von einer grossen Anzahl von Partialschwingungen.

Es ist bemerkenswerth und für die späteren Messungen wichtig, dass sich fast ganz genau dieselben Formen bis ins

einzelnste bei den Tropfen jeder Grösse aller Flüssigkeiten, die ich untersuchte, wiederholen, und dass also alles, was durch die Form der Tropfen bedingt ist und in einem Falle gefunden wurde, für alle Fälle gilt. Nur ein Unterschied besteht, im Ligament nämlich, dessen Länge und damit auch die Grösse und Anzahl der secundären Tröpfchen mit der Tropfengrösse und der inneren Reibung der Flüssigkeit zunimmt. Bei Leinöl wird der Faden, bei derselben Ausflussröhre wie die der Bilder, bis 8 cm lang, bevor die Abtrennung stattfindet, er zerfällt in eine grosse Anzahl von Tröpfchen, die dem Haupttropfen in einem Schwarme nachfolgen. Auch die Tropfen, in welche Wasserstrahlen zerfallen, haben jene merkwürdigen und complicirten Formen, sogar in höherem Grade, wie ich dies nach der Methode Lord Rayleigh's mit der electrisch unterbrechenden Stimmgabel beobachtete.

In II sind Tropfen aus einer Tiefe von 16 bis 21 cm unter der Mündung des Rohres zusammengestellt, in III 67 bis 85 cm tiefe, und zwar nicht wie die in I dem Raume nach, sondern der Zeit nach geordnet. Der verticale Abstand zweier Tropfen misst also die Zeit zwischen ihnen, wobei zu II zu bemerken ist, dass die Tropfen nur deswegen in zwei Reihen auseinander gerückt wurden, damit sich nicht einzelne deckten. Auf den ersten Blick erkennt man an diesen Formen neben der ellipsoidischen Schwingung die Partialschwingung der dritten Kugelfunction, alle die übrigen schnelleren Partialschwingungen sind durch die innere Reibung schon verschwunden, und auch die Amplitude der einen, übrig gebliebenen, langsamsten Oberschwingung nimmt von II bis zu III ersichtlich ab, und es bleibt hier die ellipsoidische Schwingung fast rein zurück.

Die beiden Scalen rechts und links von den Tropfen, welche die einzelnen Viertel der ellipsoidischen und der höheren Partialschwingung angeben, sind mit Hülfe eines verticalen Centimetermaassstabes, der mit den Tropfen zugleich photographirt (aber nicht mit copirt) wurde, erhalten. Es konnte aus jeder Platte die Höhe des Schwerpunktes des Tropfens entnommen und aus den Höhen mittelst später noch zu gebender Formeln die Zeiten berechnet werden. Die

Höhen derjenigen drei Kugeln, deren Orte sich am genauesten feststellen liessen, und aus denen die Dauer der ellipsoidischen Schwingung abgeleitet werden kann, waren:

| | | Höhe cm |
|---|---|---|
| Kugel nach $^1/_4$ Schwingung | | 0,35 |
| „ „ 4,5 „ | vorhergehendes Ellipsoid | 19,33 |
| | nachfolgendes „ | 19,75 |
| | Kugel interpolirt | 19,52 |
| „ „ 10 „ | | 79,56 |

Dauer der ellipsoidischen Schwingung 0,03751 Sec.

Wie man sieht, sind die ellipsoidischen Schwingungen von dem ersten flachsten Ellipsoid an gezählt, und es liegt die lange Ellipsoidform, von der man ausgehen müsste, um die wirklich eintretenden ellipsoidischen Schwingungen zu erhalten, noch oberhalb des sich eben abtrennenden Ellipsoides, welches zugleich eine Gleichgewichtsform für die Partialschwingung ist, und daraus folgt eben, dass die Theile dieses Ellipsoides in solcher Bewegung sind, als ob sie schon etwa $^1/_8$ ellipsoidische und $^1/_4$ Partialschwingung gemacht hätten (abgesehen von den höheren Partialschwingungen).

Die Dauer der Partialschwingung fand ich, indem ich die einmal nach den Zeiten geordneten Tropfen II und III in eine Reihe in gehöriger Entfernung untereinander stellte und dann auf einem Papierstreifen eine Längeneintheilung so aufzutragen suchte, dass sie, an die Tropfenreihe angelegt, ein überall möglichst genaues Zusammentreffen der Theilstriche mit den einzelnen Viertelpartialschwingungen ergab. Die erhaltene Scala ist auch die in den Copien enthaltene: die Uebertragung derselben nach I hinauf geschah durch Rechnung. Das Verhältniss der Schwingungsdauern nach zweiter und dritter Kugelfunction findet sich nun als Längenverhältniss der beiden Scaleneinheiten zu 1,918, während die Theorie:

$$\frac{\sqrt{3\,(3-1)\,(3+2)}}{\sqrt{2\,(2-1)\,(2+2)}} = 1{,}9365\ldots$$

gibt; die Uebereinstimmung ist befriedigend. Die Dauer der Partialschwingungen selber ist demnach 0,01956 Sec.

Ueber die Herstellung der Photographien ist kurz Fol-

gendes zu sagen: Der Ausflussapparat war nahe der Decke des Raumes aufgestellt, der Unterbrechungsapparat konnte in beliebige Höhe gestellt werden, je nach der Tropfenform, auf die es ankam. In der Richtung des Lichtstrahls befanden sich nacheinander: Der Funkenentlader, dicht dahinter zwei Convexlinsen, um das Licht zu sammeln, dann der beleuchtete Tropfen, neben ihm der Maassstab, endlich die Camera. Die beiden Linsen zusammen mit dem Objectiv des Apparates entwarfen auf die photographische Platte, die auf Tropfen und Maassstab eingestellt ist, einen Zerstreuungskreis des Funkens, der als heller Hintergrund dient. Ein Funke des grossen Ruhmkorff-Inductors des Heidelberger physikalischen Instituts (er enthält etwa 30 km secundären Draht und war verbunden mit 3 Bunsen'schen Elementen und einer Leydener Flasche von etwa 23 $dm^2$ äusserer Belegung) genügte bei den empfindlichen Trockenplatten zu einer Aufnahme.

5. Ich komme nun dazu, anzugeben, wie die Versuche zur Messung der Schwingungsdauern und Tropfengewichte angestellt wurden.

Die Schwingungsdauer wurde als Fallraum gemessen. Da jedoch die Amplitude der Schwingungen hier nur klein ist, musste ich darauf verzichten, die Höhenunterschiede von Knoten oder Bäuchen unmittelbar zu messen. Auch stroboskopische oder Funkenbeobachtung gibt keine genaueren Resultate und ist zeitraubender, als die Anwendung der bekannten Lichtflecke, die man an den Dachtropfen oder den Tropfen der Sträucher, wenn es regnet, bemerkt.

Der Weg eines Lichtstrahls von aussen durch eine Kugel hindurch ist, wie leicht einzusehen, symmetrisch zu einer Ebene, die man senkrecht auf seinen in der Kugel befindlichen Theil durch den Kugelmittelpunkt legt. Daraus folgt, dass ein von aussen in eine Kugel gekommener Lichtstrahl nie eine totale Reflexion erleiden kann, denn sollte er das, so müsste der Winkel, unter dem er austritt $\leqq 90^0$ werden; der Symmetrie wegen aber würde es dann auch der Einfallswinkel beim Eintritt in die Kugel, das heisst, der Strahl könnte nicht von aussen in die Kugel gekommen sein. Jede

Abweichung des lichtbrechenden Körpers von der Symmetrie zu jener Ebene gibt die Möglichkeit einer totalen Reflexion; lassen wir die Kugel in ein Ellipsoid sich verwandeln, dann werden Strahlen so eintreten können, dass sie an der hinteren Fläche total reflectirt werden.

Man kann dies leicht auch durch einen Versuch zeigen. An dünne Glasröhren blies ich vor der Lampe eine Kugel, ein langaxiges und ein kurzaxiges Rotationsellipsoid von einigen Centimetern Durchmesser und füllte alle drei mit Anisöl, dessen Brechungsquotient dem des Glases nahe kommt, sodass nur die äussere Begrenzung des ganzen Körpers gegen Luft in Betracht kommt. Man bemerkt an allen diesen drei Körpern folgende Bilder eines leuchtenden Objectes, z. B. einer Kerzenflamme in dunklem Zimmer in etwa 1 dm Entfernung:

1. Vom durchgehenden, zweimal gebrochenen Licht ein verkleinertes, verkehrtes, reelles Bild; wie das einer Convexlinse.

2. Ein an der ersten Fläche reflectirtes, verkleinertes, aufrechtes, virtuelles Bild; wie das eines Convexspiegels.

3. An der Rückseite reflectirt ein verkleinertes, verkehrtes Bild; es ist auch reell, liegt aber nahe der Hinterwand des Körpers und hat natürlich farbige Ränder. Es gibt eine Stelle des Glaskörpers, die, mit feuchtem Finger berührt, das Bild verblassen macht zum Beweis, dass es einmal reflectirt ist.

4. Ein zweimal reflectirtes, schwaches, aufrechtes Bild; es ist schwer zu sehen und interessirt uns weiter nicht.

Von Interesse für unseren jetzigen Zweck ist das Bild 3. Am Fenster eines hellen Zimmers ist die Hinterseite des flachen Ellipsoids ganz bedeckt von diesem Bild. Wenn man nun in geeigneter Richtung beobachtet, bemerkt man, dass ein sichelförmiger Theil des Bildes eine bedeutende Helligkeit hat. Aus dem grösseren, dunkleren Theil in den glänzenden setzen sich ungestört alle Linien des Bildes in ihrer verzerrten Weise fort. Dieser glänzende Theil ist total reflectirt; er ist auch in dem langaxigen Ellipsoide sichtbar, jedoch bei anderer Beobachtungsrichtung, in der Kugel niemals. Dass die Reflexion im glänzenden Stück total ist,

beweist man leicht durch folgenden Versuch. Man hält das Ellipsoid so, dass der fragliche Theil des Bildes sich unten befindet, und nähert dann von unten her ein Schälchen mit Wasser oder Alkohol oder irgend einem dichteren Medium als Luft. Im Momente des Eintauchens verschwindet aller Unterschied zwischen dem hellen und dunkleren Teile des Bildes, beide werden gleich hell, dunkler aber als zuvor, ohne dass natürlich an den Linien des Bildes etwas sich änderte.

Unter genau denselben Umständen, unter denen das flache Glasellipsoid total reflectirte Bilder gibt, beobachtet man in den Höhen, in welchen sich in einer Reihe von herabfallenden Tropfen flache Ellipsoidformen befinden, sehr helle, vertical langgestreckte Lichtflecke von den Formen, wie sie Fig. 4, darstellt und zwar *A* die obersten drei oder vier, *B* die folgenden zwei oder drei und *C* alle tieferen. Hält man das flache Glasellipsoid mit verticaler Axe neben einen hellen Lichtfleck der Tropfen und beobachtet nach verschiedenen Richtungen, so verschwindet und erscheint er zugleich mit dem totalen Reflex im Glasellipsoid.

Hieraus ist klar, dass die hellen Lichtflecke der Tropfen aneinander gereihte, umgekehrte, in einem Theil total reflectirte Bilder des Stückes Himmelsgewölbe, dass das Fenster abgrenzt, sind, entworfen von den flachen Ellipsoiden und begrenzt nach oben und unten durch die Kugelformen der Tropfen, und dass also ihr Ort wesentlich zusammenhängt mit den ellipsoidischen Schwingungen und zu deren Verfolgung dienen kann.

Rein ellipsoidisch schwingen nun die frei abfallenden Tropfen nicht, und es ist kein Zweifel, dass auch die Partialschwingungen in dritten Kugelfunctionen auf die totalen Reflexe Einfluss haben werden. Das Aussehen der Reflexe *B* lässt dies erkennen; ihre Unterbrechung in zwei Theile kommt daher, dass sich über das flachste Ellipsoid das den hellsten Punkt geben würde (ich habe immer nur die Reflexe der flachen Ellipsoide benutzt), in der vierten, fünften, sechsten Schwingung gerade die grösste Amplitude der Partialschwingung lagert, wie die photographischen Aufnahmen ersichtlich machen, und die untere Hälfte des Tropfens, an der eben

die totale Reflexion stattfinden sollte, dergestalt verändert, dass hier die Helligkeit nach dem flachsten Ellipsoid hin gerade ab-, statt zunimmt: der dunkle Zwischenraum fällt nahe dem flachsten Ellipsoid. Dieser Einfluss der Partialschwingungen wäre für die Messungen sehr störend.

Es gelingt aber, die ellipsoidischen Schwingungen beinahe vollständig rein und daher die totalen Reflexe alle in der zur Messung geeigneten Form *C* zu erhalten, wenn man in die Axe der Ausflussröhre ein dünnes, nach unten sehr spitz zulaufendes Holzstäbchen einsetzt, siehe Fig. 3 *h*, an dem die Tropfen, nachdem sie gebildet, heruntergleiten müssen. Die Bewegung der Flüssigkeit aus dem Ligament hinaus nach abwärts, welche ja die einzige Ursache der Partialschwingung ist, wird durch die Reibung am Stäbchen fast ganz aufgehoben, und die Funkenbeobachtung zeigt, dass der Tropfen, sobald er das Stäbchen verlassen hat, gleich beinahe rein ellipsoidisch schwingt, nur die Reflexe 3, 4 und 5 fallen etwas unterhalb der flachsten Ellipsoide, wenn die Tropfen nicht sehr klein sind. Es ist aber nöthig, dass das Stäbchen sehr spitz ende, geradlinig sei und genau in der Rohraxe stehe.

Sehr geeignet hierzu sind im Apparat Fig. 3, Grannen von reifer Gerste (die ich nacheinander in Aether, Alkohol, Wasser gewaschen habe); *r* und *ff* sind in Fig. 3 wie 4 das enge Rohr und der Glasfaden zur Regelung des Zuflusses, ebenso ist *p* der Papierstutzen, in den das Rohr endet. *g* ist ein dünnes Glasröhrchen, welches unten innerhalb *p* endigt, und in das die Granne *h h* mit gelinder Reibung eingeschoben ist. Dieses Röhrchen *g* wird durch ein im Mittelpunkt durchbohrtes gleichseitiges Dreieck von Platin, *Pt*, und einen Tropfen Schwefel, *S*, der den oberen Ansatz der Röhre ausfüllt, festgehalten. Während der Schwefel angetropft wird, ist die Granne und der Papierstutzen noch nicht vorhanden, und das Röhrchen *g* durch ein centrisch gebohrtes Stück Messing (Uhrmacherfutter), welches den Zwischenraum zwischen ihm und dem äusseren Rohr bei *p* ausfüllt, fixirt. Das Messingfutter wird nach dem Erstarren des Schwefels herausgezogen.[1])

1) Dieser Apparat wurde nur zu den in Tab. IV und VI enthaltenen

Das Stäbchen hatte auch noch den Nutzen, dass es gestattete, die Amplitude auch der ellipsoidischen Schwingungen abzuändern, indem man es verschieden weit aus der Röhre vorstehen liess, um den Einfluss dieser Abänderung auf die Schwingungsdauer zu untersuchen.

Es wurden aber auch Messungen ohne dieses Stäbchen gemacht und dazu mit den tiefen Reflexen der Form *C* auch der alleroberste benutzt, den ich der Symmetrie halber immer als 0. bezeichnen werde, und dessen hellster und breitester Punkt mit der flachsten Form des Tropfens zusammenfällt; dieser Reflex ist auch so klein, die Fallbewegung hier noch so langsam, dass ein kleiner Irrthum in der Phase nur einen sehr kleinen Fehler der abgelesenen Höhe bewirken würde. Dabei habe ich in Anbetracht dessen, dass die Tropfen nur im ganzen grossen Ellipsoide sind, dafür Sorge getragen, dass möglichst viele Punkte der Oberfläche zum reflectirten Bilde beitragen, dass also die Tropfen ein möglichst grosses Bild des Fensters geben (denn es wird der starken sphärischen Aberration wegen jeder Punkt des Bildes von anderen Oberflächenelementen entworfen, wie Beobachtung am Glasellipsoid lehrt), d. h. ich habe den Apparat nahe dem Fenster aufgestellt. Die Beleuchtung kommt dann schief von oben; und um die Reflexe recht ausgeprägt zu sehen, muss man sie auch schief von oben betrachten, und zwar so, dass, wenn man die Tropfen vor sich hat, das Fenster zur Rechten oder Linken sich befindet.

Abgelesen wurde immer die Höhe des hellsten Punktes, oder, was bei den Reflexen *C* dasselbe ist, der Mitte, an einem in Millimeter getheilten Spiegelglasstreifen *mm* (Fig. 2), der in 1 bis 2 cm Entfernung vor dem Weg der Tropfen vertical aufgestellt war. Ein Streifen schwarzer Tapete hinter dem Tropfen gab einen passenden Hintergrund; in der Figur ist er weggelassen. Der kleine halbbelegte Spiegel *s* war vor dem Glasmaassstab auf und ab schiebbar so, dass seine in passende Neigung zum Horizont gestellte Ebene dabei sich

Versuchen benutzt, die übrigen sind mit einem ähnlichen ausgeführt, der aber statt der Granne ein Holzstäbchen und statt des Schwefels eine Kautschukdichtung enthielt.

selbst parallel blieb. Er diente dazu, die Visirrichtung zur Vermeidung einer Parallaxe zu fixiren, indem man den Lichtstreifen, dessen Höhe abgelesen werden sollte, durch das Spiegelbild der Pupille im kleinen Spiegel halbiren liess; der Theilstrich des Maassstabes, der dann durch den Mittelpunkt des Pupillenbildes ging, war der gesuchte. Obwohl jede Lichterscheinung nur einen Augenblick dauert, ist diese Einstellung durch die regelmässige Wiederkehr des Lichtes gut möglich.

Was endlich das Wägen der Tropfen betrifft, so wurde es in weithalsigen Wägegläschen ausgeführt, wie man sie in der chemischen Analyse anwendet, in welchen die Tropfen, gewöhnlich 100, aufgefangen waren. Um Spritzverlust zu vermeiden, war in jedes Wagegläschen ein Glimmerblatt schief hineingestellt, auf das die Tropfen zunächst fielen.

Die Constanz des Tropfengewichtes kann aus Folgendem beurtheilt werden:

| | |
|---|---|
| Tropfengewicht aus 50 Tropfen . . . . . | 0,05224 g |
| unmittelbar nachher nochmals bestimmt . . . . . | 0,05226 „ |
| 30 Min. später, als das Niveau um 18 mm gesunken war | 0,05198 „ |
| als das frühere Niveau durch Nachgiessen hergestellt war | 0,05228 „ |

Es wurde daher das Tropfengewicht bei den meisten Versuchen nur einmal bestimmt. Die Gewichte der secundären Tröpfchen, welche auch mit gewogen wurden, betrugen bei den angewandten Röhrendurchmessern kaum Zehntelmilligramme, es konnte also von ihnen ganz abgesehen werden.

Bevor ich zu den Resultaten selbst komme, muss ich noch eine Untersuchung über den Luftwiderstand einfügen, welche nicht nur der Fallgesetze halber, sondern auch wegen einer denkbaren Einwirkung der Luft auf die bewegten Tropfen selber für unseren Gegenstand wichtig ist.

6. Newton fand die negative Beschleunigung, die ein gasförmig oder tropfbar flüssiges Medium auf eine bewegte starre Kugel ausübt[1]):

1) Newton, Philosophiae naturalis principia mathematica, Liber II. Sectio 2 u. 7; auch Gehler's Wörterb. d. Phys., Art. Widerstand, p. 1735 u. 1743.

$$f = \tfrac{9}{8}\,\frac{\varrho \cdot v^2}{D \cdot r},$$

wenn $v$ die Geschwindigkeit, $r$ der Radius, $D$ die Dichte der Kugel, $\varrho$ die des widerstehenden Mediums ist. Sonach ist die Differentialgleichung der verticalen Fallbewegung einer festen Kugel durch ein solches Medium:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = g - \frac{g}{K^2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2,$$

wo $g/K^2 = \frac{9}{8}(\varrho/Dr)$, und ihre Integration liefert, wie bekannt:

$$x = \frac{K^2}{g}\log\left(c_1 e^{\frac{gt}{K}} + e^{-\frac{gt}{K}}\right) + c_2.$$

$c_1$ und $c_2$ sind Constanten der Integration.

Es kam darauf an, zu untersuchen, ob dies auch die Fallgesetze eines Flüssigkeitstropfens durch Luft sind, und besonders, ob durch mehr oder minder rasches Aufeinanderfolgen von Tropfen der Luftwiderstand nicht etwa durch Strömungen beeinflusst wird.

Dieses habe ich in folgender Weise bewerkstelligt. Der schon mehrfach gebrauchte Stromunterbrecher wurde etwa 3 m unter dem Ausflussapparat aufgestellt; er beleuchtet, wenn die Tropfen rasch genug nacheinander auf ihn fallen, jeden einzelnen Tropfen an mehreren Punkten seiner Bahn, und zwar, wie schon bekannt, alle an denselben Punkten. Wenn man also im dunklen Raume mit dem Funkenentlader und einem matten Schirm in der Hand vom Unterbrecher bis zum Ausflussrohr aufsteigt, findet man eine Reihe scheinbar schwebender Tropfen, deren Höhen man an einem verticalen, in Centimeter getheilten Maassstab ablesen kann. Schwankten dabei auch in den grösseren Tiefen die beleuchteten Tropfen ziemlich auf und ab, so konnte man doch nach einer kleinen Weile ihren mittleren Ort ausfindig machen. Zugleich wurde mit Hülfe eines Secundenchronoskops die Zeit gemessen, während welcher eine gezählte Anzahl Funken erschien; diese Zeit, dividirt durch die Anzahl, gibt die Zeit von einem Funken bis zum nächsten, also die Zeitintervalle $T$, in denen die notirten Höhenintervalle $x$ durchfallen sind. Um diese Zeitintervalle beständig

gleich zu erhalten, hatte bei diesen Versuchen der Ausflussapparat eine Mariotte'sche Flasche. Endlich wurde noch das Gewicht der Tropfen bestimmt, um den Radius $r$ der Kugel zu kennen, die ihre mittlere Form ist.

Ist dieses alles gefunden, so kann man $g/K^2 = \gamma.(\varrho/Dr)$ setzen und $\gamma$ berechnen, um zu erkennen, ob es constant, und wie gross es ist, wie das Folgende zeigt:

Bezeichnen $x_1, x_2, x_3$ die Höhen dreier aufeinander folgender beleuchteter Tropfen von einem beliebigen Anfangspunkte aus gemessen, $T$ das gemessene Zeitintervall, so ist, wenn man die Zeit von dem Moment aus zählt, in welchem der Tropfen $x_1$ passirt:

$$x_1 = \frac{K^2}{g} \log \left(c_1 \quad + 1 \quad\right) + c_2,$$

$$x_2 = \frac{K^2}{g} \log \left(c_1 e^{\frac{gT}{K}} + e^{-\frac{gT}{K}}\right) + c_2,$$

$$x_3 = \frac{K^2}{g} \log \left(c_1 e^{2\frac{gT}{K}} + e^{-2\frac{gT}{K}}\right) + c_2;$$

$$x_2 - x_1 = \Delta_1 = \frac{K^2}{g} \log \frac{c_1 e^{\frac{gT}{K}} + e^{-\frac{gT}{K}}}{c_1 + 1},$$

$$x_3 - x_2 = \Delta_2 = \frac{K^2}{g} \log \frac{c_1 e^{2\frac{gT}{K}} + e^{-2\frac{gT}{K}}}{c_1 e^{\frac{gT}{K}} + e^{-\frac{gT}{K}}}.$$

Aus der ersten der beiden Gleichungen, in denen $\Delta_1$ und $\Delta_2$ abkürzende Bezeichnungen für die Wege sind, ist:

$$c_1 = \frac{e^{-\frac{gT}{K}} - e^{\Delta_1 \frac{g}{K^2}}}{e^{\Delta_1 \frac{g}{K^2}} - e^{\frac{gT}{K}}}.$$

Substituirt man dies in die zweite, ersetzt auch in dieser den Logarithmus durch die Exponentialfunction und schafft die Nenner weg, so erhält man eine Gleichung, die, durch $e^{\Delta_1 \frac{g}{K^2}}\left(e^{\frac{gT}{K}} - e^{-\frac{gT}{K}}\right)$ dividirt, ist:

$$0 = e^{\Delta_2 \frac{g}{K^2}} + e^{-\Delta_1 \frac{g}{K^2}} - \left(e^{\frac{gT}{K}} + e^{-\frac{gT}{K}}\right). \tag{2}$$

In dieser Gleichung ist nichts mehr unbekannt als $K$, welches das gesuchte $\gamma$ enthält. Um sie mit beliebiger Annäherung auflösen zu können, entwickelt man die Exponentialfunctionen in die Taylor'schen Reihen:

$$e^z = 1 + \frac{z}{1!} + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \cdots\cdots$$

Man übersieht sogleich, dass aus den zwei Reihen der Klammer die Glieder mit ungeraden Potenzen von $K$ wegfallen, und dass die zwei anderen Reihen überhaupt nur gerade $K$-Potenzen enthalten, dass also das Resultat auch nur gerade Potenzen enthalten wird; es lautet, mit $g/K^2$ dividirt:

$$0 = \sum_1^\infty{}_n \frac{g^n}{K^{2n}} \left( \frac{\Delta_2{}^n + (-\Delta_1)^n}{n!} - 2\frac{g^n T^{2n}}{(2n)!} \right).$$

Die Reihe ist convergent, da sie die Summe von vier convergenten Reihen ist. Für die Werthe, die die vorkommenden Grössen bei den Versuchen haben, ist das vierte Glied dieser Reihe schon so klein, dass es bei der Berechnung der meisten Versuche ganz wegbleiben konnte. Wurde dem von $K$ freien Gliede als kleine Correction $m$ beigefügt, so blieb also zur Bestimmung von $\gamma$ die Gleichung:

$$(3) \quad \left\{ \left(\gamma \frac{\varrho}{Dr}\right)^2 \left( \frac{\Delta_2{}^3 - \Delta_1{}^3}{6} - \frac{g^3 T^6}{360} \right) + \gamma \frac{\varrho}{Dr} \left( \frac{\Delta_2{}^2 + \Delta_1{}^2}{2} - \frac{g^2 T^4}{12} \right) \right.$$
$$\left. = g T^2 - (\Delta_2 - \Delta_1) - m, \right.$$

worin $Dr = \sqrt[3]{(3/4\pi) p D^2}$ ist, wenn $p$ das Tropfengewicht ist. $g$, welches in der Breite und Meereshöhe von Heidelberg 9,8093 m/sec² beträgt, ist noch um den Luftauftrieb zu vermindern.

Die erhaltenen Werthe von $\gamma$, sowie die Versuchsdaten selbst, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

| Vers.-Nr. | $p$ g | $T$ sec | | $x$ cm | ber. aus | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Wassertropfen. | | | |
| 1 | 0,063 815 | 0,1531 | 1 | 17,12 | 1, 3, 5 | 0,1507 |
| | | | 2 | 33,65 | | |
| | | | 3 | 72,78 | 2, 3, 4 | 0,169 |
| | | | 4 | 132,78 | | |
| | | | 5 | 212,18 | 3, 4, 5 | 0,147 |
| | | | u. | 304,85 | | |
| 2 | 0,045 228 | 0,1895 | 1 | 17,16 | | |
| | | | 2 | 43,59 | 1, 2, 3 | 0,128 |
| | | | 3 | 103,76 | | |
| | | | 4 | 193,75 | 2, 3, 4 | 0,167 |
| | | | u. | 305,15 | | |
| 3 | 0,059 740 | 0,2490 | 1 | 17,40 | | |
| | | | 2 | 59,42 | 1, 2, 3 | 0,120 |
| | | | 3 | 158,78 | | |
| 4 | 0,029 15 | 0,3787 | 1 | 21,7 | | |
| | | | 2 | 107,6 | 1, 2, u. | 0,158 |
| | | | u. | 305,4 | | |
| 5 | 0,030 27 | 0,381 | 1 | 21,00 | | |
| | | | 2 | 105,77 | 1, 2, u. | 0,148 |
| | | | u. | 305,10 | | |
| 6 | 0,107 99 | 0,1775 | 1 | 26,40 | | |
| | | | 2 | 57,03 | 2, 3, 4 | 0,169 |
| | | | 3 | 115,38 | | |
| | | | 4 | 200,90 | 1, 3, u. | 0,112 |
| | | | u. | 305,12 | | |
| | | | Alkoholtropfen. | | | |
| 7 | 0,019 27 | 0,20163 | 1 | 17,01 | | |
| | | | 2 | 42,99 | 2, 3, 4 | 0,1891 |
| | | | 3 | 103,43 | | |
| | | | 4 | 194,18 | 1, 3, u. | 0,184 |
| | | | u. | 305,32 | | |
| | | | Quecksilbertropfen. | | | |
| 8 | 0,088 72 | 0,20750 | 2 | 29,57 | | |
| | | | 3 | 89,75 | 2, 3, 4 | 0,324 |
| | | | 4 | 191,28 | | |

Es war durch Vorversuche festgestellt, dass die Messlatte, die in weniger als 2 cm Entfernung neben den Tropfen aufgestellt war, den Luftwiderstand nicht modificirte.

Die Zahlen $T$ und $x$ sind fast sämmtlich Mittelwerthe; zum Beleg hierfür, sowie für die Art der Beobachtungen

gebe ich die Zahlen von Versuch 1 in der folgenden Tabelle vollständig.

## Tabelle II.

Versuch 1. Höhen der oberen Tropfenränder.

| $x$ | abgel. vor der Best. von $T$ | | | nach der Best. von $T$ | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17,3 | 17,1 | 17,1 | 17,1 | 17,0 | 17,1 | 17,12 cm |
| 2 | 34,5 | 33,7 | 33,5 | 33,5 | 33,3 | 33,4 | 33,65 „ |
| 3 | 73,9 | 73,4 | 72,3 | 72,3 | 72,2 | 72,6 | 72,78 „ |
| 4 | 133,6 | 133,2 | 132,7 | 132,6 | 132,4 | 132,2 | 132,78 „ |
| 5 | 212,5 | 212,6 | 211,9 | 212,3 | 212,0 | 211,8 | 212,18 „ |
| u. | 304,85 | | | | | | 304,85 „ |

Zeitbestimmung: 400 Tropfen fielen in 1 Min. 1,4 Sec., 1 Min. 0,8 Sec. 1 Min. 1,5 Sec.; Mittel 400 $T$ = 1 Min. 1,23 Sec.

Tropfengewicht: 200 Tropfen mit Wägegl. 26,384 g
leeres Wägegl. 13,721 „
$200p$ = 12,663 g

$x$ bezeichnet die Höhe der Fläche der Korkplatte am Unterbrecher, wo sich zur Zeit eines Funkens auch ein Tropfen befindet, welche daher auch mit zur Berechnung von $\gamma$ verwendet werden kann; jedoch nicht ohne Correction, wovon man sich überzeugt, wenn man das Licht des Funkens auf den Unterbrecher selbst fallen lässt, wobei man den eben aufgefallenen Tropfen schon in einen Kreis kleiner Tröpfchen zerstoben sieht: es war also Zeit vergangen zwischen dem Auffallen des Tropfens und dem Erscheinen des Funkens. Es ergibt sich aus dem Vers. 1, wenn man mit dem Mittelwerthe 0,1560 der drei schon erhaltenen $\gamma$, den zu $x_4 - x_3 = \Delta_1$ gehörigen Weg $\Delta_2$ aus Gleichung 2) berechnet, dass während des Zeitverlustes im Unterbrecher der Tropfen noch um 2,7 cm weiter hätte fallen können. Diese 2,7 cm wurden bei Vers. 6, dessen Tropfen mit denen des Vers. 1 ungefähr die gleiche Masse haben, bei der Berechnung zu dem angegebenen $x_u$ hinzuaddirt, ebenso bei den leichteren Tropfen von Versuch 4, 5 und 7 5,1 cm, abgeleitet aus Versuch 2.

Man sieht aus den gefundenen Werthen von $\gamma$:

1. dass $f$ = const. $\varrho v^2 / Dr$ die Abhängigkeit des Luftwiderstandes vom Radius $r$ der Tropfen innerhalb der untersuchten Grenzen richtig darstellt, denn vergleicht man die

aus Versuch 1, 2 und 6, in denen $T$ nahe dasselbe, $p$ jedoch sehr verschieden war, erhaltenen $\gamma$, so findet man Uebereinstimmung, soweit die Genauigkeit der Versuche geht.

2. Die Zeit $T$, nach welcher die Tropfen einander folgen, ändert den Luftwiderstand nicht, wie man durch Vergleichen der in dieser Beziehung extremen Versuche 4, 5 und 1, 6 findet.

3. Der Luftwiderstand der Tropfen, dessen Constante im Mittel aus den mit Wasser und Alkohol (spec. Gewicht 0,8105) erhaltenen Werthen = 0,153 ist, ist geringer als der fester Kugeln: er ist von Newton aus Fallversuchen in Luft und Wasser zu $\frac{3}{8} = 0{,}375$, von Borda[1]) auf ähnliche Weise zu $\frac{9}{40} = 0{,}225$, von Hutton[2]) an abgeschossenen Kugeln (von 1 Zoll Durchmesser) zu $\frac{3}{16} = 0{,}188$ gefunden. Nur Quecksilber ergab einen grösseren Werth der Constanten $\gamma$.

Die Ursache des kleinen Widerstandes gegen die Tropfen kann an der Nachgiebigkeit der Flüssigkeit gegen den Druck der strömenden Luft, also an kleinen Deformationen der Tropfen liegen gerade dort, wo der Luftwiderstand am stärksten angreift.

Obgleich die photographischen Aufnahmen sowie die Beobachtung der Tropfen bis zu 3 m Tiefe nichts hiervon zu erkennen geben, zeigte sich in der That bei Regentropfen, die ich bei Gelegenheit eines ausgiebigen nächtlichen Niederschlages durch den electrischen Funken auf einen matten Schirm projicirte, dass sie zumeist flach mit einer Zuspitzung nach unten waren, ähnlich dem Tropfen der nach der siebenten Partialschwingung abgebildet ist, während kein einziger gefunden werden konnte, der eine Spitze nach oben gehabt hätte, wie dies hätte der Fall sein müssen, wenn von Partialschwingungen die Rede sein könnte; vielmehr stimmen die Formen der Regentropfen ganz mit denen überein die J. J. Thomson[3]) von Tropfen beschreibt, die in Flüssigkeiten gefallen sind, und sich in Wirbelringe zu verwandeln beginnen. Es ist also kein Zweifel darüber, dass die Luft

1) Borda, s. Gehler's Wörterb. d. Phys., Art. Widerstand, p. 1751.
2) Hutton, Trans. Roy. Soc. Edinb. **2**.
3) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **39**. p. 417. 1885.

in den Tropfen Wirbelbewegungen erregen kann, indem sie die äussere Fläche im Vorbeiströmen mit sich reisst. Dabei hat sie nicht nur die innere Flüssigkeitsreibung zu überwinden, sondern, insbesondere bei Wasser, auch Arbeit deshalb zu leisten, weil unten neue Oberfläche gebildet wird, während oben zwar gleich viel, aber ältere, also, wie sich noch zeigen wird und auch schon bekannt ist, bei Wasser schwächer gespannte Oberfläche verschwindet. Daher kommt es auch, dass sich solche Wirbelbewegungen in Wasser weit schwerer bilden als in Alkohol, wie folgender Versuch zeigt. Ein kleines Becherglaschen war bis oben voll mit Wasser gefüllt, in dem Lycopodium suspendirt ist, um die Strömungen verfolgen zu können, die ein breiter, ziemlich starker Luftstrom, schief über die Oberfläche geblasen, erzeugte. Es bilden sich nur kreisende Bewegungen in horizontalen Bahnen aus, wobei die Theilchen der Oberfläche also immer in derselben bleiben. An den Stellen, wo der Luftstrom am stärksten angreift, folgen sie ihm, wo er schwächer ist, kehren sie beiderseits wieder zurück. Dasselbe ergab mit Gewalt aus der Wasserleitung geströmtes Wasser, dessen Bewegungen man durch die unzähligen Luftblasen, durch die es wolkig getrübt erscheint, verfolgen kann. Derselbe Versuch mit Alkohol ergibt, dass die mit dem Luftstrom nach einer Richtung bewegten Oberflächentheile untertauchen und im Inneren der Flüssigkeit zurückkehren, also in verticalen Bahnen kreisen. Nur bei Alkohol bildeten sich also unter den Umständen dieses Versuches Bewegungen, die den oben erwähnten Wirbeln entsprechen und in Tropfen stattfinden können. Davon noch bei den Messungen mit Alkoholtropfen.

7. Die folgende Tabelle enthält Versuche mit Wassertropfen, die hauptsächlich angestellt wurden, um zu sehen, welchen Einfluss die Amplitude auf die Schwingungsdauer hat, und wie sich die Oberflächenspannung mit der Zeit ändert.

Der verschiedenen Länge des Stäbchens in Columne 1 entsprechen die Amplituden der Columne 2, diese sind angegeben durch das Verhältniss der grössten Dehnung der Hauptaxe der Gleichgewichtskugel zur Hauptaxe (oder Durch-

messer) selber, und zwar sind es mittlere Amplituden, denn dieselben nehmen von oben nach unten ab, wovon noch im Abschnitt 8 die Rede sein wird. Ihre Grösse wurde auf folgende Art gefunden. Es war eine Tafel entworfen, welche neben der numerischen Angabe verschiedener Amplituden ($\frac{1}{30}$, $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{7}$ etc) die Zeichnung zweier Ellipsen enthielt, der Meridianschnitte nämlich eines Tropfens in den zwei äussersten Elongationen der angeschriebenen Amplitude. Hatten sich nun durch Verfolgung des Tropfens nach der im Anfang des Abschnittes 3 angegebenen Art das äusserste flache und gedehnte Ellipsoid dem Gedächtniss eingeprägt, so konnte man es in der Zeichnung aufsuchen (dieselbe nöthigenfalls durch eine vergrössernde oder verkleinernde Linse betrachtend) und die Amplitudenangabe entnehmen. Die Beobachtung wurde wiederholt — wobei natürlich die vorhergehenden Bilder dem Gedächtniss schon entschwunden sein müssen — und das Mittel der Resultate genommen.

Tabelle III. Wasser.

| Beschaffenheit d. Röhre | Ampl. | Temp. | Zeitintervall zweier Tropfen | $p$ | Höhen der totalen Reflexe | | | | | | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | |
| **Apparat mit Stäbchen.** | | | | | | | | | | | |
| Stäbchen vorsteh. nm mm | | °C. | sec | g | | cm | | cm | | cm | $\frac{mg}{mm}$ |
| 21,6 | $\frac{1}{5}$ | 15,7 | 0,273 | 0,05646 | 0 | 141,755 | 7 | 105,263 | 14 | 28,290 | 7,533 |
| 21,7 | $\frac{1}{6}$ | 14,3 | 0,455 | 0,05015 | 0 | 141,255 | 8 | 101,131 | 16 | 13,743 | 7,415 |
| 25,6 | $\frac{1}{8}$ | 15,8 | 0,500 | 0,06131 | 0 | 190,63 | 7 | 152,66 | 14 | 69,92 | 7,404 |
| 29,6 | $\frac{1}{10}$ | 16,7 | 0,349 | 0,05947 | 0 | 141,475 | 7 | 103,309 | 14 | 22,479 | 7,525 |
| — | $\frac{1}{11}$ | 15,9 | 0,517 | 0,05953 | 0 | 141,310 | 7 | 103,801 | 14 | 22,854 | 7,402 |
| 30,3 | $\frac{1}{15}$ | 16,0 | 0,353 | 0,05757 | 0 | 141,200 | 7 | 104,908 | 14 | 26,743 | 7,437 |
| **Apparat ohne Stäbchen.** | | | | | | | | | | | |
| Glasrohr | | 6,7 | 0,199 | 0,03686 | 0 | 165,605 | 8 | 141,877 | 16 | 83,987 | 7,756 |
| | | | | | | | 9 | 136,242 | 18 | 64,944 | 7,905 |
| „ | | 5,0 | 0,341 | 0,03505 | 0 | 165,060 | 10 | 132,554 | 20 | 47,552 | 7,339 |
| Papierstutz | $\frac{1}{6}$ | — | 0,379 | 0,08615 | | (Photograph. Abbildungen) | | | | | 7,367 |
| „ | | 7,2 | 0,448 | 0,06014 | 0 | 159,665 | 7 | 129,860 | 14 | 54,703 | 7,284 |
| „ | | 5,5 | 0,451 | 0,03607 | 0 | 157,815 | 9 | 130,139 | 18 | 57,251 | 7,187 |
| „ | $\frac{1}{6}$ | 5,8 | 0,674 | 0,03632 | 0 | 157,820 | 9 | 130,116 | 8 | 57,406 | 7,271 |
| „ | | 6,6 | 0,909 | 0,05420 | 0 | 196,24 | 8 | 162,35 | 16 | 75,90 | 7,331 |
| „ | | 8,9 | 1 | 0,03576 | 0 | 194,62 | 8 | 172,23 | 16 | 114,23 | 7,283 |
| Glasrohr | | 16,5 | 1,05 | 0,03327 | 0 | 164,930 | 10 | 134,428 | 20 | 53,346 | 7,269 |
| | | | | | | | 11 | 128,552 | 22 | 30,624 | 7,141 |

Die Temperatur ist im Wasserbehälter zur selben Zeit gemessen, als die Tropfen behufs Wägung aufgefangen wurden. Columne 5 enthält das Gewicht eines Tropfens $p$.

Col. 4 gibt die Zeit, welche ein Tropfen brauchte, um sich zu bilden, also ein Maass für das Alter seiner Oberfläche.

Die Höhen der Reflexe sind sämmtlich Mittelwerthe aus Ablesungen, die symmetrisch zur Gewichtsbestimmung vor und nach derselben vertheilt waren. Von den tiefsten Reflexen sind die meisten Ablesungen gemacht worden.

$\alpha$, die Oberflächenspannung ist nach Gl. (1) ($n = 2$):

$$\alpha = \tfrac{8}{3}\pi \cdot \frac{p}{g T^2},$$

berechnet. Wurden die Reflexe 0, $n$, $2n$ beobachtet, so ist in dieser Gleichung die Schwingungsdauer $T = n T_n$, wenn $T_n$ die Zeit ist, während welcher der Tropfen von einem zum anderen der beobachteten Reflexe fällt, und diese Zeit kann aus Gl. (3) gefunden werden, in welcher $\Delta_1$ und $\Delta_2$ die Höhenunterschiede des 0. und $n$., $n$. und $2n$. Reflexes sind. $\gamma$ ist $= 0{,}153$. Diese Gl. (3) kann man aber für diese Berechnung noch vereinfachen, indem bei den geringen Fallhöhen, die hier in Betracht kommen, ohne die kleinste Einbusse an Genauigkeit $m = 0$, $g^3 T^6/360 = 0$ gesetzt werden kann; ferner ist auch $g^2 T^4/12$ gegen $(\Delta_2^2 + \Delta_1^2)/2$ so klein, dass man es dem angenäherten Werth $(\Delta_2 - \Delta_1)^2/12$ gleich setzen kann und für die Schwingungsdauer die Gleichung:

$$g T_n^2 = \Delta_2 - \Delta_1 + \frac{\gamma \varrho}{D \cdot r}\left(\frac{\Delta_2^2 + \Delta_1^2}{2} - \frac{(\Delta_2 - \Delta_1)^2}{12}\right) + \left(\frac{\gamma \varrho}{Dr}\right)^2 \frac{\Delta_2^3 - \Delta_1^3}{6}$$

erhält. Wie man sieht, braucht man, um $\alpha$ zu berechnen, $g$ gar nicht zu kennen und auch das spec. Gew. der untersuchten Flüssigkeit ist nur zur Correction wegen des Luftwiderstandes in $Dr$ nöthig.

Die erhaltenen Werthe von $\alpha$ wurden noch mit Hülfe der Brunner'schen Formel:

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 - 0{,}001\,866\, t)$$

auf 16° reducirt, aber dies ist zum Theil überflüssig, weil bei diesen Versuchen die Temperatur der Oberfläche wegen der Verdampfung beim Fall doch um eine unbekannte An-

zahl Grade erniedrigt wurde. Ich habe deswegen noch in Tab. IV einige Versuche mitgetheilt, bei welchen dieser Umstand wegfällt.

Vergleicht man die in den mit verschiedenen Amplituden unter sonst nahe gleichen Umständen angestellten ersten sechs Versuchen der Tab. III erhaltenen $\alpha$ und bemerkt dazu, dass auch ohne Stäbchen die Amplitude nur $^1/_6$ beträgt, so sieht man, dass die Amplituden, in denen diese von Röhren einzeln abfallenden Tropfen schwingen, als verschwindend klein zu betrachten sind; ihre Grösse ist für die Schwingungsdauer bei der hier erreichten Genauigkeit gleichgültig und wurde daher in den weiteren Versuchen nicht mehr gemessen.

Die übrigen Versuche mit dem Apparat ohne Stäbchen sind nach der Ausflussgeschwindigkeit, die eine sehr verschiedene ist, geordnet, um die schon erwähnte Veränderlichkeit von $\alpha$ mit der Zeit hervortreten zu lassen. Der aufsteigenden Reihe der Zeiten in Col. 4 entspricht die ziemlich regelmässig absteigende Reihe der $\alpha$ in der letzten Columne, und diese Reihe wird auch dadurch nicht gestört, dass einige der Versuche mit einer Glasröhre angestellt sind, die statt des Papierstutzens ein senkrecht zur Axe abgeschliffenes Ende hatte. Sie war mit conc. Salpetersäure, Wasser und Alkohol gewaschen, während die Röhren mit Papierstutzen unter Wasser gereinigt wurden. Auch die sechs ersten, mit dem Stäbchen erhaltenen Werthe passen in diese absteigende Reihe der $\alpha$.

In Tab. IV sind die Versuchsresultate an möglichst rasch sich bildenden Wassertropfen zusammengestellt, die durch ein Rohr fielen, in dem die Luft durch Befeuchten der Wände mit Wasserdampf gesättigt war. So war die Abkühlung der Oberfläche durch Verdampfung vermieden. Das 26 mm weite Rohr war sehr gleichmässig cylindrisch, sodass der Maassstab ausserhalb desselben aufgestellt werden konnte. Er bestand bei diesen Versuchen eigentlich nur aus einem Papierstreifen, der an die Röhre befestigt war, und auf welchem längs der Kante eines Schiebers mit dem Spiegel, Bleistiftmarken gezogen wurden. Dazu war auf den halbbe-

legten Spiegel eine horizontale Linie geritzt, welche beim Einstellen den betreffenden Reflex und das Pupillenbild halbirte. Die Abstände der Bleistiftmarken von der obersten sind, im Mittel, die in der Tabelle angegebenen Höhen. Die so erreichte Genauigkeit genügt vollkommen, da immer nur grosse Distanzen zu messen sind, denn die oberen Reflexe sind, wie schon oben erwähnt, unbrauchbar, weil sie nicht genau mit den flachsten Ellipsoiden zusammenfallen.

## Tabelle IV.

### Wassertropfen in gesättigtem Dampf.

Apparat mit Stäbchen.

| Temp. | Zeitintervall zweier Tropfen | $p$ | Höhen der Reflexe | | | | | | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | 16° C. |
| °C. | sec | g | | cm | | cm | | cm | mg/mm |
| 19,8 | 0,172 | 0,04888 | 0 | 0 | 6 | 23,52 | 12 | 74,44 | 7,286 |
| | | | | | 7 | 30,06 | 14 | 97,36 | 7,212 |
| | | | | | 8 | 37,21 | 16 | 122,76 | 7,168 |
| 14,9 | 0,231 | 0,06271 | 0 | 0 | 6 | 29,93 | 12 | 95,29 | 7,112 |
| | | | | | 7 | 38,38 | 14 | 124,90 | 7,022 |
| 16,9 | 0,240 | 0,06315 | 0 | 0 | 6 | 30,45 | 12 | 95,52 | 7,348 |
| | | | | | 7 | 38,61 | 14 | 125,28 | 7,120 |
| 17,3 | 0,240 | 0,06384 | 0 | 0 | 6 | 30,79 | 12 | 96,70 | 7,255 |
| | | | | | 7 | 39,45 | 14 | 126,65 | 7,172 |

Die Temperaturen sind wieder im Wasserbehälter gemessen; Wasser- und Lufttemperatur waren immer nahe gleich. $\alpha$ ist nach der oben angegebenen Formel auf 16° reducirt.

Die tieferen Reflexe haben kleinere Oberflächenspannungen ergeben, was ganz mit der oben besprochenen Abnahme der Spannung mit der Zeit übereinstimmt. Der Ausflussapparat war vor jedem der vier Versuche längere Zeit heissen Wasserdämpfen ausgesetzt.

Man könnte denken, dass diese Abnahme herrührt von dem langsamen Verschwinden der Abkühlung, welche mit der Bildung von Oberfläche verbunden ist, aber das ist nicht der Fall, denn diese Abkühlung ist sehr gering, sie besteht

bei Wasser, wie Sir W. Thomson aus dem Kreisprocesse an einer Seifenblase gefolgert hat[1]), in der Entziehung einer Wärmemenge, die äquivalent ist etwa der halben Arbeit bei Bildung der Oberfläche, also in 1 qmm Oberfläche $(7{,}3 \cdot 10^{-9})/(2 \cdot 426) = 0{,}0086 \cdot 10^{-9}$ Calorien, und würde diese Wärmemenge einzig nur einer Oberflächenschicht von 0,00005 mm Dicke (Radius der Wirkungssphäre) entzogen, so entstünde eine Abkühlung um $0{,}0086 \cdot 10^{-9}/0{,}00005 \cdot 10^{-6} = 0{,}17$ °C., welche die Oberflächenspannung nur um $0{,}0024 \frac{mg}{mm}$ vergrössert, aber selbst eine stärkere Abkühlung einer so dünnen Schicht wäre durch Wärmeleitung in kaum messbarer Zeit schon verschwunden.

Vielmehr ist die Ursache der Abnahme der Oberflächenspannung wahrscheinlich auch hier in Verunreinigung der Oberfläche mit fremden Substanzen, die sich mit ihrer geringen Oberflächenspannung auf dem Wasser ausbreiten, zu suchen. Dafür sprechen folgende Versuche mit Seifenlösung. Die Tabelle ist ganz wie die vorige angeordnet.

Tabelle V.

Seifenlösung.

Apparat ohne Stäbchen, abgeschliffenes Glasrohr.

| Temp. | Zeitintervall zweier Tropfen | $p$ | Höhen der Reflexe | | | | | | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | 16° C. |
| °C. | sec | g | | cm | | cm | | cm | mg/mm |
| 15,4 | 0,254 | 0,02385 | 0 | 181,660 | 6 | 164,305 | 12 | 117,967 | 3,357 |
| 15,4 | 0,435 | 0,01812 | 0 | 181,875 | 7 | 162,527 | 14 | 112,510 | 3,244 |
| 15,5 | 1,111 | 0,01358 | 0 | 182,370 | 7 | 166,673 | 14 | 126,584 | 3,073 |

Diese Lösung, wovon 1 l nur 1 g Marseillerseife enthält, hat beinahe sämmtliche physikalische Eigenschaften des Wassers unverändert bis auf eine gewisse Zähigkeit und kleine Spannung in der Oberfläche. Der kleineren Oberflächenspannung entsprechend gibt es weniger Substanzen, die sich auf Seifenlösung ausbreiten und deren Oberfläche verunreinigen können, als auf Wasser, was die gefundene geringere Veränderlichkeit von $\alpha$ bei dieser Lösung erklären

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 9. p. 255. 1858.

kann. Die in der Tabelle enthaltenen Werthe sind der Abkühlung durch Verdampfung wegen zu gross; nach Sondhauss' Methode des Abreissens eines Ringes fand ich $\alpha = 2{,}684$ mg/mm, doch kam es hier auf absolute Bestimmung nicht an.

Alkohol, mit noch kleinerer Constante, ergab keine Aenderung der Oberflächenspannung mit der Zeit, wie der Vergleich der zwei Versuche mit den Zeitintervallen 0,32 und 1,23 Sec. in der folgenden Tabelle zeigt. Die einzelnen Columnen haben dieselbe Bedeutung wie in den vorigen Tabellen; die Constanten sind mit Hülfe der Formel $\alpha_t = \alpha_0 (1 - 0{,}00339\, t)$ auf 16 °C. bezogen.

## Tabelle VI.

### Alkoholtropfen in gesättigtem Dampf.

Spec. Gew. des Alkohols bei 19 °C. 0,819 g/cm³.

| Temp. | Zeitintervall zweier Tropfen | $p$ | Höhen der Reflexe | | | | | | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | Refl. | Höhe | 16 °C. |
| Apparat ohne Stäbchen. | | | | | | | | | |
| °C. | sec | g | | cm | | cm | | cm | mg/mm |
| 16,5 | 0,322 | 0,006 484 | 0 | 0 | 5 | 5,94 | 10 | 18,51 | 2,480 |
| | | | | | 6 | 7,46 | 12 | 25,68 | 2,481 |
| | | | | | 7 | 9,80 | 14 | 34,05 | 2,495 |
| | | | | | 8 | 12,36 | 16 | 43,34 | 2,500 |
| | | | | | 9 | 15,22 | 18 | 53,53 | 2,523 |
| | | | | | 10 | 18,51 | 20 | 65,00 | 2,537 |
| Apparat mit Stäbchen. | | | | | | | | | |
| 11,4 | 1,28 | 0,01310 | 0 | 0 | 5 | 13,66 | 10 | 42,05 | 2,462 |
| | | | | | 6 | 18,21 | 12 | 56,38 | 2,580 |

Hier tritt aber ein anderer Umstand auf, der die Zunahme der $\alpha$ nach unten bewirkt, und da die Oberflächenspannung des Alkohols mit der Zeit nicht zunimmt, kann diese Vergrösserung nur eine scheinbare sein. Wahrscheinlich werden die Schwingungen der Alkoholtropfen durch Wirbelbewegungen gestört, von denen schon p. 231 gezeigt ist, dass sie in Alkohol viel leichter entstehen, als in Wasser. Da sich nicht feststellen lässt, inwieweit solche Bewegungen schon die oberen Reflexe beeinflussen, kann man auf die mit

Alkohol erhaltenen Werthe kein Gewicht legen. Es ist auch auffallend, dass bei Alkohol die totalen Reflexe schon in einer Tiefe von 1 m schwer zu sehen sind, während sie an Wassertropfen vom Dache eines stockhohen Hauses noch sehr auffallend hell sind. Versuche mit Alkohol in freier Luft ergaben ein kaum grösseres $\alpha$, was ich mir dadurch erkläre, dass durch die Wirbelbewegungen Oberfläche und Inneres der Tropfen immerfort ausgetauscht und so eine Abkühlung der Oberfläche durch Verdampfung vermieden wurde.

Zwei mit Quecksilber angestellte Versuche ergaben folgende Resultate:

Tabelle VII.

Quecksilber.

Apparat ohne Stäbchen; abgeschliffenes Glasrohr.

| Temp. | Zeitintervall zweier Tropfen | Anzahl der Schwing. | $T$ | $p$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| °C. | sec | | sec | g | $\frac{mg}{mm}$ |
| 17,8 | 0,39489 | 20 | 0,019 745 | 0,15164 | 46,72 |
| 18,3 | 0,40648 | $20+\frac{3}{4}$ | 0,019 590 | 0,15169 | 47,48 |
| | | | | Mittel | 47,10, |
| | | | | $a^2$ = | 6,948 qmm |

Der Apparat zu diesen Versuchen war ganz der zur Untersuchung des Luftwiderstandes angewandte, nur fehlte die Messlatte, und statt der Höhen der durch die Funken beleuchteten Tropfen wurde ihre Form beobachtet. Dabei war der Zufluss des Quecksilbers so regulirt, dass der oberste und zweite Tropfen eine bestimmte Phase der Schwingung hatte — so waren im ersten Versuch beide Tropfen kugelförmig, im zweiten der obere ein Ellipsoid im Maximum der Dehnung, der untere eine Kugel —, wieviel ganze Schwingungen sich zwischen diesen beiden Phasen befanden, konnte man an den periodischen Lichterscheinungen abzählen, die bei beliebiger Beleuchtung der Tropfen sichtbar sind. Es waren in beiden Versuchen 20. Die Zeit zwischen zwei Tropfen wurde hier sehr genau dadurch bestimmt, dass der

Tropfenunterbrecher ausser dem primären Strom des Funkeninductors auch noch den Strom eines Zeitregistrirapparates öffnete oder eigentlich mittelst Relais schloss. So konnte man dieses Zeitintervall vom Papierstreifen des Regsitrirapparates nach den Secundenpunkten genau bestimmen. Mit der Anzahl der Schwingungen dividirt, gibt es die Schwingungsdauer $T$, aus welcher mittelst des Tropfengewichtes $p$ $\alpha$ berechnet wird. Der Luftwiderstand kommt bei dieser Versuchsanordnung gar nicht in Betracht. Das Quecksilber war in der Art gereinigt, wie es Professor Quincke zu seinen Versuchen über die Ausbreitung ausführte[1]), in dasselbe tauchte ein Platindraht, der etwa während des Versuchs entstandene Electricität zur Erde ableiten konnte.

8. In diesem Abschnitt habe ich nur noch zurückzukommen auf zwei Umstände: die innere Reibung und die Electricität, von denen zu zeigen ist, dass sie keinen Einfluss auf die mitgetheilten Resultate hatten.

Die innere Reibung der Flüssigkeit dämpft die Schwingungen der Tropfen und ändert so die Amplitude sowohl als auch die Schwingungsdauer. Man kann aus der Aenderung der ersteren die der letzteren berechnen.

Haben die Schwingungen das logarithmische Decrement $\lambda$, so sind die Amplituden durch:

$$a_2 = A e^{-\lambda \frac{t}{T}} \cos\left(2\pi \frac{t}{T}\right)$$

dargestellt, und es ist daher ($n = 2$) die potentielle Energie der Oberflächen:

$$P = \frac{8}{5} \pi \alpha A^2 e^{-2\lambda \frac{t}{T}} \cos^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right),$$

die kinetische der Massentheile:

$$K = \frac{1}{5} \pi \sigma a^3 \frac{A^2}{T^2} e^{-2\lambda \frac{t}{T}} \left[2\pi \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right) + \lambda \cos\left(2\pi \frac{t}{T}\right)\right]^2.$$

$K$ wird ein Minimum, $k = o$, zur Zeit $t_0 = T/2\pi \operatorname{arc\,tg} \lambda/2\pi$ einer Lösung der Gleichung:

---

1) Quincke, Pogg. Ann. **189.** p. 66. 1870.

$$2\pi \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right) + \lambda \cos\left(2\pi \frac{t}{T}\right) = 0.$$

Der höchste Werth von $K$, bestimmt durch $\partial k/\partial t = o$, tritt ein, wenn $t = T/4,\ 3T/4, \ldots$ Es ist also, da:

$$\cos^2\left(\operatorname{arc\,tg} \frac{\lambda}{2\pi}\right) = \frac{4\pi^2}{4\pi^2 + \lambda^2}$$

zur Zeit $t=t_0$ $\quad P_0 = \frac{8}{5}\pi\alpha A^2 e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda}{2\pi}} \cdot \frac{4\pi^2}{4\pi^2+\lambda^2},\ K=0$

„ „ $t=\frac{T}{4}$ $\quad P_{1/4}=0$ $\quad , K_{1/4} = \frac{4}{5}\pi^3\sigma a^3 \frac{A^2}{T^2} e^{-}$

„ „ $t=t_0+nT$ $\quad P_n = \frac{8}{5}\pi\alpha A^2 e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda}{2\pi} - n\lambda} \cdot \frac{4\pi^2}{4\pi^2+\lambda^2},\ K=0.$

Die Energiemenge, welche während den Schwingungen durch die Reibung in Wärme überging, ist daher:

$$P_0 + K_0 - P_n - K_n = \frac{8}{5}\pi\alpha A^2 e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda}{2\pi}} \cdot \frac{4\pi^2}{4\pi^2+\lambda^2}\left(1 - e^{-2n\lambda}\right).$$

Erwägt man nun, dass schon während einer Viertelschwingung die Massentheile des Tropfens alle Geschwindigkeiten, von denen ja die Reibung abhängt, durchlaufen, dass also die Energieverluste der Viertelschwingungen demselben Gesetze folgen, wie die der ganzen Schwingungen, so hat man die im Zeitraum $(T/4) - t_0$ verwandelte Energiemenge, indem man $n = (T/4 - t_0)/T$ setzt:

$$w = \frac{8}{5}\pi\alpha A^2 e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda}{2\pi}} \cdot \frac{4\pi^2}{4\pi^2+\lambda^2}\left(1 - e^{-\frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda}{2\pi}}\right).$$

Nun ist dem Princip der Erhaltung der Energie zufolge:

$$P_0 + K_0 = P_{1/4} + K_{1/4} + w$$

und daraus, indem alle Exponentialgrössen wegfallen:

$$\text{(I)} \qquad T^2 = \frac{3}{8}\pi \frac{p}{\alpha g} \cdot \frac{4\pi^2+\lambda^2}{4\pi^2},$$

wo wieder $p$ das Tropfengewicht, $\frac{4}{3}a^3\pi\sigma g$, bezeichnet. $(4\pi^2+\lambda^2)/4\pi^2$ ist der Factor, der durch die Reibung hinzukam.

Die folgende Tabelle enthält Beobachtungen über das

logarithmische Decrement $\lambda$, die beweisen, dass der Factor, der die Ueberschrift der letzten Columne bildet, so nahe $=1$ ist, dass es ganz weggelassen werden konnte. Bei zähen Flüssigkeiten ist dies bei weitem nicht der Fall. Leinöl gibt, obwohl dessen Dichte und Oberflächenspannung von der des Alkohols nicht viel verschieden ist, innerhalb der Höhe eines Meters nur einen einzigen Reflex, so sehr werden die Schwingungen hier durch die innere Reibung verlangsamt.

Tabelle VIII.

| Flüssigkeit | $p$ | Amplituden | | $\lambda$ | $\frac{4\pi^2+\lambda^2}{4\pi^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | g<br>0,05 | 1. Schwingung<br>11. „ | 0,190<br>0,158 | 0,0185 | — |
| „ | 0,06 | 1. „<br>11. „ | 0,200<br>0,153 | 0,0268 | — |
| „ | 0,04 | 1. „<br>16. „ | 0,173<br>0,125 | 0,0216 | — |
| „<br>(Photogr. Abb.) | 0,09 | 1. „<br>10. „ | 0,20<br>0,14 | 0,0391 | — |
| Seifenlösung | 0,023 | 1. „<br>12. „ | 0,192<br>0,098 | 0,0659 | — |
| „ | 0,018 | 1. „<br>13. „ | 0,215<br>0,108 | 0,0574 | — |
| Alkohol | 0,0066 | 1. „<br>12. „ | 0,187<br>0,080 | 0,0772 | 1,000 151 |
| „ | 0,004 | 1. „<br>11. „ | 0,150<br>0,083 | 0,0592 | — |
| Quecksilber | 0,15 | 1. „<br>21. „ | 0,18<br>0,12 | 0,0203 | — |

$\lambda$ ist nach seiner Definitionsgleichung:

$$e^{\lambda\vartheta} = \sqrt[n_2-n_1]{\frac{\text{Amplitude d. } n_1\text{ten Schwingung}}{\text{Amplitude d. } n_2\text{ten Schwingung}}}$$

berechnet, aus welcher ersichtlich, dass es gleichgültig ist, ob die Amplituden als absolute Längen oder im Verhältnisse zu einer constanten Länge gemessen sind. Der Werth der letzten Columne ist nur für das grösste $\lambda$ berechnet, für die übrigen wäre er noch näher 1.

Im Verlauf dieser Untersuchungen ist die Electricität oft benutzt worden, um die Formen der Tropfen zu studiren. Es ist aber bekannt, dass Electricität die Oberflächenspannung verringert. Nähert man dem Ausflussapparat einen electrischen Körper oder ladet ihn statt durch Vertheilung durch Berührung, so fallen die Tropfen viel schneller nacheinander, also kleiner ab. Dabei fällt es auf, dass alle totalen Reflexe ihre Orte beibehalten, solange das Abtropfen nicht durch allzu hohe Spannungen unregelmässig wird, dass also die Schwingungsdauer der Tropfen sich nicht ändert. Ganz dieselbe Unveränderlichkeit der Schwingungsdauer wird beobachtet, wenn man im Ausflussapparat zwischen dem engen Rohr, das die Ausflussgeschwindigkeit regulirt, und der Mündung des Rohres eine horizontale Metallröhre einschaltet und diese mit einer Flamme langsam erhitzt: wenn die Tropfen schon dampfen und sich bedeutend verkleinert haben, sind die totalen Reflexe noch immer an ihren Stellen geblieben. Diese Erscheinungen sind ein schöner experimenteller Beweis dafür, dass die Tropfengewichte eines und desselben Ausflussrohres proportional $\alpha$ sind[1]), denn wenn die Schwingungsdauer:

$$T = \sqrt{\frac{3}{8}\pi\frac{p}{g\alpha}},$$

unverändert bleibt, während $\alpha$ (durch Electricität oder Wärme) verändert wird, muss sich $p$ proportional mit $\alpha$ ändern; alle übrigen Grössen sind ja Constanten. Es ist noch zu beweisen, dass die Beleuchtungsfunken des Inductors die Oberflächenspannung nicht geändert haben; dies kann durch folgenden Versuch geschehen:

Tropfengew. ohne electr. Einfluss (aus 50 Tropfen) 0,05316 g,
Tropfengew., wenn die Funken, etwas unterhalb der Rohrmündung, 10 cm von den Tropfen entfernt, überspringen 0,05321 g,

woraus zu sehen ist, dass das Tropfengewicht, also auch die Oberflächenspannung unverändert blieb.

---

1) vgl. Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 626. 1868.

Zum Schluss bleibt mir nur noch die Erfüllung der angenehmen Pflicht übrig, meinen verehrten Lehrern, Geheimrath H. von Helmholtz und Professor G. Quincke meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Theilnahme und Unterstützung, welche sie mir bei meiner Arbeit zu Theil werden liessen.

Heidelberg, Juni 1886.

---

## II. *Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte einiger Gemische von Aethylalkohol und Kohlensäure; von Ad. Blümcke.*

(Aus dem physikal. Laborat. der techn. Hochschule in München.)

(Hierzu Taf. III Fig. 4—7.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich ein auf einer einfachen Verwendung des archimedischen Princips beruhendes Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten, welche nur unter hohen Drucken bestehen können.[1])

In der vorliegenden Arbeit habe ich dasselbe auf Gemische von Aethylalkohol und Kohlensäure angewendet.

Die einzelnen Theile der Versuchsvorrichtung erlitten einige geringfügige Aenderungen: Der Schwimmer erhielt das aus der Abbildung ersichtliche Aussehen. Fig. 4. Der zweifach gebogene Neusilberdraht $W$, welcher um eine Axe bei $C$ drehbar war, trug auf der einen Seite den von drei Federn gehaltenen Spiegel $S$, auf der anderen die an einem dünnen Drahte befestigte gläserne Hohl-Kugel $K$ und das verschraubbare, mit einer Gegenmutter feststellbare Laufgewicht $L$, durch dessen passende Stellung dem Schwimmer jede erwünschte Anfangsstellung gegeben werden kann. Die Aichung des Schwimmers geschah mit Hülfe von Wasser-Alkoholmischungen von bekannter Dichte bei den Temperaturen, welche bei den Kohlensäuremischungen in Anwendung kamen. Die specifischen Gewichte dieser Vergleichsflüssigkeiten wurden bei der Zimmertemperatur be-

1) A. Blümcke, Wied. Ann. **23.** p. 404. 1884.

stimmt und mittelst der Tafeln Mendeleew's auf 4° C. reducirt. Bei den grossen Aenderungen der specifischen Gewichte waren diese nicht mehr einfach proportional den Scalenausschlägen, es ist aber wohl überflüssig die Aichungstabellen hier mitzutheilen. Wegen der Verschiedenheit des Lichtbrechungsverhältnisses der Wasser-Alkoholgemische von denen der zu untersuchenden Flüssigkeiten musste an den Resultaten noch eine Correctur angebracht werden.

Die Brechungsverhältnisse der ersteren berechnete ich aus den Angaben v. d. Willigen's,[1]) die sich auf 23° C. beziehen, für die Versuchstemperaturen, indem ich für jeden Grad Temperaturzunahme eine Abnahme des Brechungsverhältnisses von 0,0004 annahm.

Für das Brechungsverhältniss der flüssigen Kohlensäure fand ich nur eine Angabe von Bleekrode,[2]) welche sich auf 15° C. bezieht (1,196). Für die Versuchstemperatur berechnete ich die Brechungsverhältnisse nach der bekannten Formel $(n-1)/d = \text{const.}$, wo $n$ das Brechungsverhältniss, $d$ die Dichte bedeutet.

Ich benutzte die von mir erhaltenen uncorrigirten Werthe für $d$, um in bekannter Weise durch mehrmalige Rechnung den Werth der Constanten und der Brechungsverhältnisse zu ermitteln. Es ergab sich:

$n = 1{,}213$ für 0,4° $n = 1{,}193$ für 17° $n = 1{,}166$ für 25°.

In ganz ähnlicher Weise wurden die Brechungsverhältnisse der Mischungen nach der Formel:

$$\frac{N-1}{D} \cdot P = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} \cdot p_2,$$

berechnet, wo $N$, $n_1$, $n_2$ die Brechungsverhältnisse des Gemisches und der Bestandtheile, $D$, $d_1$, $d_2$ die bezüglichen Dichten und $P$, $p_1$, $p_2$ die Gewichte derselben bedeuten.

Es darf nicht verhehlt werden, dass die Nothwendigkeit der Kenntniss der Brechungsverhältnisse der zu untersuchenden wie der Vergleichsflüssigkeiten als auch der das Rohr

1) v. d. Willigen, Musée Teyler. (3) 2. p. 222—237. Fortschritte der Physik im Jahre 1869. XXV. Jahrg. p. 287.

2) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. Lond. 37. p. 339—362. 1884. Beibl. 9. p. 418. 1885.

schliessenden Glasplatte unter Umständen ein Nachtheil des Verfahrens sein kann; man kann aber die anzubringenden Correcturen zum Vernachlässigen klein machen, wenn man dafür sorgt, dass die Winkel, um welche der Spiegel $S$ gedreht wird, gering sind. Im ungünstigsten Fall entsprach die Correctur bei meinen Versuchen (Temperatur 0,4°) einer Aenderung des spec. Gewichts von 0,015, bei einer Drehung des Spiegels 11° ungefähr.

Während bei den früher mitgetheilten Versuchen über Wasser und Kohlensäure zuerst das Gas und dann eine abgemessene Menge Wasser in das zur Aufnahme der Flüssigkeit dienende Rohr gepumpt wurde, verfuhr ich jetzt wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Volumenzunahme des Alkohols umgekehrt. Es wurde zunächst in das den Schwimmer enthaltende Rohr, welches diesmal aus Phosphorbronce bestand, an beiden Enden offen war, eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 6 cm bei einer Wandstärke von 2 cm hatte, eine bestimmte Menge Alkohol gebracht; hierauf dasselbe mit einer Schraube verschlossen und dann ganz mit Kohlensäure gefüllt.

Wegen der ziemlich beträchtlichen erforderlichen Menge Kohlensäure stellte ich dieselbe nicht mehr selbst her, sondern verband einfach eine von der Berliner Actiengesellschaft für Kohlensäureindustrie bezogene Flasche passend mit dem Rohre und liess die zum Versuche nöthige Menge überfliessen. Bei Temperaturen im Versuchsrohre, die nicht über der Zimmertemperatur liegen, geht das Ueberfliessen sehr leicht, es wird aber unmöglich, wenn die Temperatur in der Flasche geringer ist, als die im Rohre. Sollten die Bestimmungen bei höherer als der Zimmertemperatur ausgeführt werden, so liess ich die Kohlensäure zuerst überströmen und erwärmte dann erst das Versuchsrohr durch ein Wasserbad, welches vorher bereits erwärmt war.

Während der Dauer des Versuchs wurde die Temperatur durch einen Thermostaten constant erhalten. Ich benutzte dabei mit Vortheil die von mir angegebene Modification.[1])

Zur Aufnahme des Wasserbades diente ein Kasten,

1) Wied. Ann. 25. p. 419. 1885.

dessen Vorder- und Hinterseite ein kreisförmiges Loch besass, auf deren Ränder 2 cm hohe Ringe aufgelöthet waren, die etwas über die zum Anpressen der Glasplatten dienenden Ringe übergriffen; die zwischen ihnen bestehenden Zwischenräume wurden mit Kautschukbändern gedichtet. Die Temperatur im Innern des Rohres wurde mit Hülfe eines Thermometers bestimmt, welches in einer kleinen Metallbüchse stak, die in die Verschlussschraube des Rohres eingelöthet war und bis nahe zum Boden reichte. Die Büchse war mit etwas Weingeist gefüllt.

Die zum Mischen verwendete Gasmenge wurde bestimmt mit Hülfe eines zweiten Rohres von bekanntem Volumen. Es stand mit dem ersteren durch ein Kupferrohr in Verbindung und konnte durch ein Ventil abgesperrt werden. Beim (sehr vorsichtigen) Oeffnen des letzteren strömt ein Theil der Kohlensäure (und eine sehr kleine Menge Alkoholdampf) über, schliesst man hierauf ab, so lässt sich die übergegangene Gasmenge aus dem Volumen des Rohres, dem Druck und der Temperatur leicht mit Hülfe der von mir nach der Clausius'schen Formel berechneten Tabelle ermitteln. Dabei wurde noch angenommen, dass die Anwesenheit der Alkoholdämpfe die Formel nicht unbrauchbar machte. Nachdem die Gasmenge durch ein zweites kleineres Ventil ins Freie gelassen ist, kann das Ueberströmen wieder beginnen, bis nur noch die unter gewöhnlichem Druck aufnehmbare Menge im Alkohol enthalten ist, welche sich nach den Bestimmungen Bunsen's[1]) leicht finden lässt. Zur Bestimmung des Druckes benutzte ich zwei Manometer, eines, welches die Drucke erst von 23 Atm. an abzulesen gestattete, das andere für die niederen Drucke. Das Glasgefäss des ersteren hatte ein Volumen, das einer Länge des engeren Theils von 1050 cm entsprechen würde.

Ein Thermometer zur Temperaturbestimmung befand sich in einer Metallbüchse, welche in eine zum Verschlusse des Rohres dienende Messingplatte eingelöthet war. Das Volumen des letzteren einschliesslich der Hohlräume der Manometer und Verbindungsrohre wurde ermittelt, indem

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. p. 299. Braunschweig 1857.

eine bestimmte Wassermenge bei bekannter Temperatur eingepumpt und die Druckänderungen gemessen wurden. Die ganze Versuchsanordnung ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Ich führte drei Versuchsreihen aus: die erste bei 0,4° C., welche Temperatur durch zerkleinertes Eis sehr constant erhalten werden konnte; die zweite bei der Zimmertemperatur; diese schwankte zwischen 16,9° C. und 17,7° C., war aber während der Dauer eines Versuchs constant; die Resultate wurden auf 17° C. corrigirt mit Hülfe der ersten Versuchsreihe durch lineare Interpolation; die dritte bei 25° C. unter Anwendung des oben erwähnten Wasserbads. Die Temperatur schwankte zwischen 24,9° C und 25,1° C.

Der bei der dritten Versuchsreihe benutzte Alkohol war etwas wasserhaltiger als der bei den zwei übrigen verwendete.

Ich gebe im Folgenden die Resultate, wie sie sich durch graphische Interpolation aus den Versuchen ergeben. Die Gewichtsprocente $p$ beziehen sich auf den Gehalt der Mischung an Kohlensäure.

| | 0,4° C. Druck 35 At. | 17° C. Druck 55 At. | 25° C. Druck 66 At.[1]) |
|---|---|---|---|
| $p$ | Specifisches Gewicht | | |
| 0 | 0,810 | 0,795 | 0,790 |
| 10 | 0,826 | 0,808 | 0,799 |
| 20 | 0,841 | 0,822 | 0,808 |
| 30 | 0,858 | 0,835 | 0,818 |
| 40 | 0,874 | 0,848 | 0,827 |
| 50 | 0,890 | 0,859 | 0,836 |
| 60 | 0,899 | 0,870 | 0,845 |
| 70 | 0,916 | 0,876 | 0,852 |
| 80 | 0,925 | 0,877 | 0,844 |
| 90 | 0,931 | 0,871 | 0,830 |
| 100 | 0,934 | 0,841 | 0,728 |

Wenn schon zugegeben werden muss, dass wegen der nicht genau bekannten Brechungsverhältnisse der Kohlensäure und der Gemische den Zahlen eine kleine Ungenauigkeit anhaftet, so folgt doch mit aller Bestimmtheit für die zweite Reihe ein Maximum für das spec. Gewicht der ungefähr 80 % Mischung, für die dritte für das der ungefähr 70 %. Von dem Auftreten dieses Maximums bei der Tem-

1) Ich habe diese Drucke nicht selbst gemessen, sondern die Zahlen abgerundet den Tabellen Regnault's entnommen.

peratur 17° konnte ich mich leicht überzeugen, indem ich eine 60—80 % Mischung herstellte und dann langsam Kohlensäure überfliessen liess. Die letztere bildete dann eine deutlich sichtbare Schicht über der schwereren Mischung. Wir haben also etwas ganz Aehnliches wie bei den wässerigen Lösungen der Essigsäure. Es gelang mir nicht, eine Beziehung zwischen den specifischen Gewichten der Bestandtheile und denen der Gemische aufzufinden.

Auf beigegebener Zeichnung, Fig. 6, ist der Verlauf der Werthe der specifischen Gewichte dargestellt; als Abscissen sind die Procentgehalte, als Ordinaten die Dichten aufgezeichnet. Die punktirten Curven stellen die bezüglich des Einflusses der Verschiedenheit der Brechungsverhältnisse der Flüssigkeiten noch uncorrigirten specifischen Gewichte dar.

Ich habe ferner aus den specifischen Gewichten die Zunahme eines Volumens Alkohol berechnet. Ist $n$ die Anzahl der aufgenommenen Volumen Kohlensäure in ccm bei 0° und 760 mm gemessen, so lässt sich das Volumen der Mischung bekanntlich ausdrücken durch $V = 1 + n.\alpha$; wenn als Anfangsvolumen 1 ccm genommen wird.

| Temp. | 0,4° C. | | 17° C. | | 25° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | $n$ | $\alpha$ | $n$ | $\alpha$ | $n$ | $\alpha$ |
| 10 | 45 | 0,00199 | 45 | 0,00208 | 44 | 0,00224 |
| 20 | 103 | 198 | 101 | 206 | 100 | 222 |
| 30 | 177 | 197 | 174 | 207 | 172 | 221 |
| 40 | 275 | 197 | 270 | 208 | 268 | 221 |
| 50 | 412 | 199 | 405 | 210 | 402 | 221 |
| 60 | 618 | 202 | 607 | 211 | 603 | 222 |
| 70 | 962 | 203 | 944 | 214 | 938 | 223 |
| 80 | 1649 | 204 | 1610 | 219 | 1608 | 230 |
| 90 | 3710 | 207 | 3641 | 228 | 3618 | 255 |
| 100 | ∞ | 210 | ∞ | 234 | ∞ | 265 |

Die anfängliche geringfügige Abnahme der Werthe von $\alpha$ ist ohne Bedeutung und erklärt sich leicht durch Beobachtungsfehler; dagegen ist in allen drei Reihen später ein Wachsen von $\alpha$ zu erkennen, welches bei höherer Temperatur viel bedeutender ist als bei niederer.

Die Volumenzunahme des Alkohols ist also nur bis zur ungefähr 50 % Mischung proportional der aufgenommenen Kohlensäuremenge.

Ueber das specifische Gewicht der Kohlensäure haben wir Bestimmungen von Andreew[1]) und zwar bei den Verflüssigungsdrucken. Die von ihm erhaltenen Werthe sind:

0,947 bei 0° 0,849 bei 17° 0,783 bei 25°,

der letzte Werth weicht also erheblich von dem meinigen ab.

Andreew bestimmte das specifische Gewicht, indem er Glasrohre mit Kohlensäure gefüllt auf die gewünschte Temperatur brachte und bestimmte, wie viel flüssig, wie viel gasförmig war, das Gesammtgewicht war bekannt, ebenso das Volumen des flüssigen und gasförmigen Theils; das Gewicht des letzteren wurde unter Annahme der Gültigkeit des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes berechnet; da nun die Kohlensäure sehr stark in der Nähe der kritischen Temperatur von demselben abweicht, so ist der Unterschied im Resultat Andreew's und dem meinigen leicht erklärlich. Ich habe versucht, das specifische Gewicht bei 30° C. zu bestimmen, aber die Abnahme ist eine so schnelle, dass der Schwimmer den Boden berührte, eine Bestimmung also unmöglich wurde; jedenfalls liegt der Werth erheblich unter 0,7.

Die Versuche von Cailletet und Hautefeuille[2]) über die Dichte der Kohlensäure beziehen sich auf Drucke von 100 Atm. bis 300 Atm. und sind daher mit den meinigen nicht vergleichbar.

Es ist nicht uninteressant, die sich aus den Zustandsgleichungen von Clausius[3]) und Sarrau[4]) ergebenden Werthe für das specifische Gewicht der flüssigen Kohlensäure mit den Versuchsergebnissen zu vergleichen.

| Temp. | Specifisches Gewicht nach | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Andreew | Blümcke | Clausius | Sarrau |
| −10 | 0,995 | — | — | 0,950 |
| 0 | 0,947 | 0,934* | 1,058 | 0,856* |
| +10 | 0,895 | 0,881* | — | 0,785 |
| +20 | 0,827 | 0,814 | 0,788 | 0,685* |
| +25 | 0,783 | 0,728 | 0,678 | 0,618* |
| +30 | — | <0,7 | 0,501 | 0,461 |

* Die mit einem Kreuz bezeichneten Werthe sind durch graphische Interpolation erhalten.

1) Andreew, Lieb. Ann. **110.** p. 1. 1859.
2) Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. **92.** p. 903—1087. 1881.
3) Clausius, Wied. Ann. **9.** p. 337. 1880.
4) Sarrau, Compt. rend. **101.** p. 941 u. 1145. 1885.

Wie man aus beigegebener Zeichnung, Fig. 7, sieht, passt die Clausius'sche Formel besser zu den Versuchsergebnissen über Null, während es für die Sarrau'sche unter Null der Fall ist.

Ich werde die Versuche noch auf einige andere Flüssigkeiten ausdehnen.

Nachtrag. Erst als obige Arbeit bereits im Druck war, erfuhr ich von den Bestimmungen der spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure bei den Verflüssigungsdrucken durch Cailletet und Matthias[1]), deren Verfahren die Fehlerquelle Andreew's vermeidet. Die von ihnen erhaltenen Werthe 0,908 bei 0°; 0,842 bei 10°; 0,748 bei 20° sind kleiner, als die meinigen. Es kann das wohl ausser in dem bereits in der Arbeit Gesagten noch darin seinen Grund haben, dass die von mir verwendete fabrikmässig hergestellte Kohlensäure wohl geringe fremde Beimengungen enthält.

---

## III. *Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen;* *von F. Braun.*

(Aus den Sitzungsber. d. kgl. bayr. Acad. vom 3. Juli 1886 bearbeitet für die Annalen vom Hrn. Verf.).

### I. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.

Wenn die Löslichkeit eines festen Stoffes, z. B. eines Salzes in einer Flüssigkeit vom Druck abhängig ist, so wird es möglich sein, diese Abhängigkeit zu ermitteln, indem man das Gemenge eines Salzes mit seiner gesättigten Lösung Druck- und Temperaturänderungen unterworfen denkt. Man kann dann offenbar unter Leistung oder Gewinn von äusserer Arbeit einen umkehrbaren Kreisprocess construiren. — Die

1) Matthias, Compt. rend. 102. p. 1202. 1886.

folgenden Betrachtungen gelten für die gesättigten Lösungen fester Körper, desgleichen mit geringfügigen Abänderungen für die zweier nicht in jedem Verhältniss mischbarer Flüssigkeiten ineinander. Zur Vereinfachung des Ausdruckes soll immer nur von einem Salz und seiner gesättigten Lösung gesprochen werden.

2. Die Maasseinheiten seien durchweg: G, C, S, °C., Grammcalorien (cal.). Es sei $p$ der Druck, $t$ die Temperatur, $V$ das Volumen, $E$ die innere Energie von Salz und Lösung, $dQ$ die für eine unendlich kleine Aenderung von $p$ und $t$ dem Gemisch zugeführte Wärmemenge, $\mathfrak{J}$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, so ist:

$$\mathfrak{J}dQ = pdV + dE = \left(p\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p}\right)dp + \left(p\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t}\right)dt.$$

Da $dQ/T$ ein vollständiges Differential sein muss, so folgt daraus:

$$p\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p} + T\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

Es sei nun:

$r$ die Masse der gesättigten Lösung
$\varrho$ „ „ des Salzes } $[G]$

$v$ das specifische Volumen der gesättigten Lösung
$\varphi$ „ „ „ des Salzes } $[G^{-1}C^3]$

$p$ der Druck, bei welchem alle Grössen gemessen sind $[GC^{-1}S^{-2}]$

$m$ der cubische Compressionscoëfficient der Lösung
$\mu$ „ „ „ des Salzes } $[p^{-1}]$

$\alpha$ der thermische Ausdehnungscoëfficient der Lösung
$\alpha$ „ „ „ des Salzes }

$u$ die innere Energie der Masseneinheit der Lösung
$\tilde{\omega}$ „ „ „ „ „ des Salzes } $[C^2S^{-2}]$

$\mathfrak{J}$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit
$= 41{,}6 \cdot 10^6\,[GC^2S^{-2}\,\text{cal.}]$.

Denkt man sich Salz und Lösung, zunächst voneinander getrennt, der gleichen Druckänderung unterworfen, so werden die Volumina beider geändert. Werden sie nun miteinander in Berührung gebracht, so möge von neuem Salz aufgelöst werden, bis die Lösung wieder gesättigt ist. Dabei tritt eine weitere Volumänderung (während Druck und Temperatur

constant sind) ein. Es besteht sonach die ganze Volumänderung aus drei Theilen: der Volumänderung 1) der gesättigten Lösung; 2) des Salzes, beide voneinander getrennt gedacht; 3) der beim Auflösen als Folge molecularer Kräfte eintretenden Contraction oder Dilatation.

Die Grösse $v$ ändert sich dabei 1) direct durch den Druck, während der Salzgehalt constant gedacht ist; 2) indirect mit dem Druck dadurch, dass der Salzgehalt sich ändert. Bezeichnet $g$ eine durch den Procentgehalt der Lösung an Salz bestimmte Grösse, so soll geschrieben werden:

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial v}{\partial g} \cdot \frac{\partial g}{\partial p},$$

sodass $\partial v/\partial p$ sich nur auf den ersten Theil der Aenderung bezieht. Im gleichen Sinne soll $\partial v/\partial t$, $\partial u/\partial p$ und $\partial u/\partial t$ verstanden sein.

Daher lässt sich schreiben:

$$\text{(a)} \qquad \frac{\partial V}{\partial p} = r\frac{\partial v}{\partial p} + \varrho\frac{\partial \varphi}{\partial p} + \nu . \varepsilon\varphi r.$$

Darin bedeutet:

$\varepsilon$ die Masse Salz, welche sich bei constanter Temperatur in 1 g unter dem Drucke $p$ gesättigter Lösung weiter löst durch die Druckzunahme 1. Positives $\varepsilon$ bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit wachsendem Druck.

$\nu\varepsilon\varphi$ bedeutet die Volumänderung in Cubikcentimetern, welche das Gemisch von Salz und nahezu gesättigter Lösung erleidet, wenn die Salzmenge $\varepsilon$ in Lösung übergeht und dadurch die Lösung gesättigt wird. Positives $\nu$ bedeutet Dilatation; $\nu$ ist eine reine Zahl.

Ebenso wird:

$$\text{(b)} \qquad \frac{\partial V}{\partial t} = r\frac{\partial v}{\partial t} + \varrho\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nu . \eta\varphi r.$$

$\eta$ bedeutet die Masse Salz, welche sich bei constantem Druck $p$ in 1 g bei der Temperatur $t$ gesättigter Lösung weiter löst durch die Temperatursteigerung von 1° C. Positives $\eta$ bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur [$\eta = 1°$ C.].

Was die innere Energie betrifft, so ist dieselbe:

beim Drucke $p \ldots . E = ur + \tilde{\omega}\varrho$,

„ „ $p+dp \ldots E + \frac{\partial E}{\partial p} dp = \left(u + \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial g} \cdot \frac{\partial g}{\partial p} dp\right) \cdot$

$$(r + dr) + \left(\tilde{\omega} + \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial p} dp\right)(\varrho - dr).$$

Setzt man: $\frac{\partial g}{\partial p} = \varkappa\varepsilon$; $\frac{\partial g}{\partial t} = \varkappa\eta$, so wird:

(c)
$$\frac{\partial E}{\partial p} = r \frac{\partial u}{\partial p} + \varrho \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial p} + \left(u - \tilde{\omega} + \varkappa \frac{\partial u}{\partial g}\right) \frac{\partial r}{\partial p},$$

ebenso wird folgen:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = r \frac{\partial u}{\partial t} + \varrho \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial t} + \left(u - \tilde{\omega} + \varkappa \frac{\partial u}{\partial g}\right) \frac{\partial r}{\partial t}.$$

Schreibt man:

$$u - \tilde{\omega} + \varkappa \frac{\partial u}{\partial g} = -\Im\lambda$$

und, wie oben definirt:

(d) $$\frac{\partial \varrho}{\partial p} = -\varepsilon r = -\frac{\partial r}{\partial p}, \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\eta r = -\frac{\partial r}{\partial t},$$

so bedeutet:

$\lambda$ die Wärmemenge, welche gebunden wird, wenn 1 g Salz von nahezu gesättigter Lösung aufgenommen und dieselbe dadurch in gesättigte übergeführt wird. Die äussere Arbeit ist dabei vernachlässigt. Positives $\lambda$ bedeutet Wärmeentwickelung beim Auflösen [$\lambda$ = cal. $G^{-1}$].

Setzt man (a), (b) und (c) in Gl. (1) und beachtet, dass nach Gl. (1):

$$p \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial u}{\partial p} + T \frac{\partial v}{\partial t} = 0, \quad p \frac{\partial \varphi}{\partial p} + \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial p} + T \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

ist, so folgt: $p\nu\varepsilon\varphi - \Im\lambda\varepsilon + T\nu\eta\varphi = 0$, d. h.:

(1) $$\varepsilon(\Im\lambda - p\nu\varphi) = T\nu\eta\varphi.$$

Hierin stellt $\left(\lambda - (p\nu\varphi/\Im)\right) = \Lambda$ die latente Lösungswärme dar (mit Einschluss der äusseren Arbeit), wie sie beim Druck $p$ direct beobachtet wird.

Berücksichtigt man nur Stoffe, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt ($\eta$ positiv), so werden:

a) Stoffe, welche sich unter Wärmeverbrauch in ihrer nahezu gesättigten Lösung auflösen und dabei Contraction bewirken, durch gesteigerten Druck sich stärker lösen;

b) Stoffe, bei welchen entweder das Vorzeichen der obigen Wärmetönung oder dasjenige der Volumänderung das entgegengesetzte ist, durch Drucksteigerung theilweise ausfallen.

3) Ein Zusammenhang zwischen $\varepsilon$ und $\eta$ ergibt sich noch auf anderem Wege. Es genügt, die Gl. (a) nach $t$, die Gl. (b) nach $p$ zu differenziren, so folgt mit Rücksicht auf (d):

$$\text{(II)} \quad \varepsilon\left\{(av - \alpha\varphi) - \frac{\partial(v\varphi)}{\partial t}\right\} = -\eta\left\{(mv - \mu\varphi) + \frac{\partial(v\varphi)}{\partial p}\right\}.$$

Endlich folgt auf gleichem Wege aus (c):

$$\text{(III)} \quad \varepsilon\frac{\partial\lambda}{\partial t} = \eta\frac{\partial\lambda}{\partial p}.$$

Man hat somit im ganzen drei Gleichungen zwischen $\varepsilon$ und $\eta$. In jede derselben gehen andere physikalische Constanten ein. Man erhält dadurch eine Anzahl Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften der Salze und ihrer Lösungen.

Die Gl. (II) lässt noch eine andere Form zu. Definirt man die von Druck und Temperatur abhängige Grösse $g$ als:

$$g = \frac{\text{Masse des gelösten Salzes}}{\text{Masse der Lösung}} = \frac{\alpha}{r} = g(p, t),$$

so ist:

$$v = f[p, t, g(p, t)],$$

und daher in der festgesetzten Schreibweise:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial t}dt + \frac{\partial v}{\partial g}\cdot\frac{\partial g}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial g}\cdot\frac{\partial g}{\partial t}dt.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial g}{\partial p}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial v}{\partial g}\right) = \frac{\partial g}{\partial t}\cdot\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial v}{\partial g}\right),$$

und weil:

$$\frac{\partial g}{\partial p} = \varkappa\varepsilon; \quad \frac{\partial g}{\partial t} = \varkappa\eta, \quad \text{so wird:}$$

$$\text{(II}_a\text{)} \quad \varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial v}{\partial g}\right) = \eta\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial v}{\partial g}\right).$$

Die früher eingeführten Grössen ergeben sich dann:

$$\varkappa = \frac{r - \alpha}{r}, \qquad v\varphi = v - \varphi + \varkappa\frac{\partial v}{\partial g},$$

wie man leicht erkennt, wenn man $dg/dr$, $\partial g/\partial p$ und $\partial V/\partial p$ bildet.

4. Ich will nun die Gl. (I) anwenden auf einige Substanzen; ich wähle als erste Chlorammonium. Eine gesättigte Lösung desselben enthält 26,3 Proc. Salz[1]) bei 15° C.

a) $\lambda$. Nach Winkelmann[2]) ist die Wärmemenge $A_g$, welche nöthig ist, um 1 g Salz bei 0° in Lösung vom Procentgehalt $g$ überzuführen:

$$A_g = 78{,}26 + 0{,}387\, g - 0{,}0287\, g^2.$$

Winkelmann versteht dabei unter „Procentgehalt $g$" das Quantum Salz, welches auf 100 Theile Wasser kommt. Für eine bei 0° C. gesättigte Lösung ist $g$ gleich 28,40.[3]) — Für das in Gl. (I) eingehende $A$ soll genommen werden (was der Wahrheit ziemlich nahe kommen wird), diejenige Wärmemenge, welche 1 g Salz erfordert, wenn es sich unter Atmosphärendruck in einer Lösung, welche 27 Theile Salz auf 100 Theile Wasser enthält, auflöst. Dann ist:

$$A = A_{28} \cdot 28 - A_{27} \cdot 27 = -34{,}4.$$

b) Andere Constanten betreffend setze ich:

$$\varphi = 0{,}6525 \text{ (specifisches Gewicht } = 1{,}533 \text{ bei } 3{,}9^\circ \text{ C.}^4)),$$

$$\eta = 0{,}0026^5), \qquad T = 273.$$

c) $\nu$. Aus den, wenn nöthig, durch Interpolation erweiterten Zahlen von Gerlach für das specifische Gewicht der Lösungen bei 15° C.[6]) und deren Ausdehnung durch die Wärme[7]), sowie der oben angenommenen Zahl für das specifische Gewicht des festen Salzes berechne ich für den Fall, dass sich Chlorammonium bei 0° C. in nahezu gesättigter Lösung auflöst:

$$\nu_0 = +0{,}356.$$

d) Nennt man $\bar{\varepsilon}$ diejenige Salzmenge, welche sich in

---

1) Gerlach, Salzlösungen. Freiberg bei Engelhardt. 1859. p. 11.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 25. 1873.

3) Biedermann, Chemikerkalender. Berlin. Springer. 1883.

4) Joule u. Playfair, Gmelin-Kraut, Chemie I. 2. p. 566.

5) Berechnet nach den Angaben in Biedermann, Chemikerkalender (die Zahlen scheinen aber aus nur zwei Bestimmungen bei 15° und 100° linear interpolirt zu sein).

6) Gerlach, l. c. p. 10.

7) Gerlach, l. c. p. 97.

1 g gesättigter Lösung durch die Druckerhöhung von 1 Atmosphäre weiter löst, und berücksichtigt, dass:

$$1 \text{ Atm.} = 1036.981\ [\text{G C}^{-1}\text{S}^{-2}] = 1{,}016 . 10^6\ [\text{G C}^{-1}\text{S}^{-2}]$$

ist, so folgt für Chlorammonium:

$$\bar{\varepsilon} . 41{,}6 . 34{,}4 = -273 . 0{,}356 . 0{,}0026 . 0{,}6525 . 1{,}016,$$
$$\bar{\varepsilon} = -0{,}000\,125.$$

Gesättigte Salmiaklösung müsste durch Drucksteigerung theilweise ausgefällt werden. (Bei 100 Atm. würden aus jedem Gramme Lösung 12,5 mg Salz abgeschieden.)

5. Chlornatrium. — a) $\lambda$. Aus den Interpolationsformeln von Winkelmann würde für den Eintritt von Kochsalz in nahezu gesättigte Lösung eine geringe Wärmeentwickelung folgen. Da mir dies wenig wahrscheinlich vorkam, habe ich $\lambda$ direct zu bestimmen versucht und mich überzeugt, dass ebenso, wie beim Auflösen des Salzes in Wasser, Wärme verbraucht wird, wenn es von schon nahe gesättigter Lösung aufgenommen wird; $\lambda$ wird aber so klein, dass mit Thermometern, die in $^1/_{10}{}^0$ getheilt sind, wie sie mir augenblicklich blos zur Verfügung standen, nur sehr ungenau zu messen ist. Für bessere Bestimmungen müsste man verfeinerte Methoden anwenden. Ich gebe daher nur als ungefähr richtig:

$$\lambda = -2{,}0.$$

b) Andere Constanten betreffend, setze ich:

$$\varphi = 0{,}4615 \text{ (specifisches Gewicht } = 2{,}15 \text{ nach Kopp)},$$
$$\eta = 0{,}000\,222^1), \qquad T = 273.$$

c) $\nu$. Aus den Zahlen von Gerlach[2]) berechnet es sich für den Fall, dass 25-procentige Lösung in 26-procentige übergeführt wird, zu:

$$\nu = -0{,}1770.$$

d) Daraus folgt, wenn man $\lambda$, $\eta$ und $\varphi$ als constant betrachtet:

---

1) Berechnet aus den Angaben nach Poggiale in Hoffmann-Schädler, Tabellen für Chemiker. Berlin. Springer. 1877. p. 142.

2) Gerlach, l. c. p. 8. Eine andere Berechnung ergibt $\nu = -0{,}127$.

$$\bar{\varepsilon} \cdot 41{,}6 \cdot 2{,}0 = + 0{,}000\,222 \cdot 273 \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}177 \cdot 1{,}016,$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\bar{\varepsilon}$ | $= + 0{,}000\,061$ | für | 0 Atm. |
| | $= + 0{,}000\,062$ | „ | 100 „ |
| | $= + 0{,}000\,061$ | „ | 500 „ |
| | $= + 0{,}000\,033$ | „ | 1000 „ |
| | $= 0$ | „ | 1530 „ |

Kochsalzlösung, welche bei Atmosphärendruck gesättigt ist, müsste durch Drucksteigerung noch weiteres Salz auflösen. (Bei 100 Atm. 1 g Lösung ca. 6 mg.)

Die Abhängigkeit der Grösse $\varepsilon$ vom Druck wird grossentheils bedingt durch die Aenderung, welche $\nu$ durch denselben erleidet (cf. § 15). $\varepsilon$ nimmt mit steigendem Druck anfangs etwas zu, bleibt dann lange fast constant und sinkt nachher rasch.

6. Alaun, schwefelsaures Natron. — Für Alaun (krystallisirt) und $Na_2SO_4 + 10$ aq sind die Constanten:

| Alaun | $Na_2SO_4 + 10$ aq |
|---|---|
| $\lambda = - 12$ [1]) | $\lambda = - 187$ [1]) |
| $\eta = 0{,}00494$ [2]) | $\eta = 0{,}00789$ [5]) |
| $\nu = - 0{,}1033$ [3]) | $\nu = - 0{,}1496$ [6]) |
| $\varphi = 0{,}5801$ [4]) | $\varphi = 0{,}6751$ [7]) |
| $\bar{\varepsilon} = + 0{,}000\,164\,8$ | $\bar{\varepsilon} = + 0{,}000\,035\,10.$ |

Für beide folgt daraus Löslichkeitszunahme mit steigendem Druck.

### Versuche über den Einfluss des Druckes.

7. Als ich meine Versuche anstellte, war es mir nicht bekannt, dass schon von Sorby[8]) Beobachtungen vorliegen, welche, was den Einfluss der Volumänderung beim Lösen betrifft, mit den obigen theoretischen Ergebnissen in Uebereinstimmung sind. Sorby hat sich von Analogien leiten

1) Eigene Bestimmungen.
2) Hoffmann-Schädler, l. c. p. 142.
3) Daten aus Chemikerkalender, l. c. p. 146.
4) Spec. Gew. = 1,724 (Kopp).
5) Regnault, Cours de Chimie 1848. p. 457 u. Tabelle daselbst.
6) Daten in Gerlach, l. c. p. 20.
7) Spec. Gew. = 1,481 (Mohs).
8) Sorby, Proc. Roy. Soc. 12. p. 538. 1863.

lassen, indem er die Aenderung des Schmelzpunktes durch den Druck als eine ähnliche Erscheinung auffasst.

Sorby benutzte, um den Druck zu erzeugen und zu messen, die Methode, welche Bunsen angewendet hatte, um die Aenderung des Schmelzpunktes durch den Druck zu ermitteln. Seine Versuche sind bei 20° C. angestellt; die Gefässe wurden bei einer 10 bis 20° C. niedrigeren Temperatur gefüllt und die Röhren, je nach dem Wetter, in verschiedene Theile des Hauses gebracht. Es war ihm so möglich, für einige Wochen oder selbst Monate constante Druckkräfte (60 bis 100 Atmosphären) zu erhalten.

Eine zweite, ganz gleich behandelte Röhre, welche aber keinen Druck im Innern hatte, wurde daneben gestellt, sodass er den Einfluss des Druckes „mit sehr beträchtlicher Genauigkeit" bestimmen konnte.

Sorby findet bei $NH_4Cl$, welches beim Lösen Dilatation zeigt, Abnahme der Löslichkeit mit steigendem Druck; umgekehrt Zunahme bei NaCl, $CuSO_4$, $K_2SO_4$, Kaliumferrocyanid und Kaliumferridcyanid. Diese fünf Salze lösen sich unter Contraction.

Die Art, wie Sorby verfuhr, erscheint aber sehr bedenklich, wenn man berücksichtigt, wie schwierig es ist, Lösungen herzustellen, welche bei einer bestimmten Temperatur gesättigt sind, und wenn man andererseits bedenkt, dass der Einfluss eines Druckes von 100 Atmosphären durch eine — wenn auch nur kurz andauernde — geringe Temperaturschwankung aufgehoben werden kann; z. B. findet Sorby für $CuSO_4$ eine Zunahme der sich lösenden Salzmenge bei Drucksteigerung von 1 bis 101 Atmosphären gleich 3,18 %; für $NH_4Cl$ eine Abnahme um 0,64 %. Temperaturänderungen um 1,2°, resp. 2° C. werden den gleichen Effect haben.

Ausser von Sorby liegen meines Wissens nur noch von K. Möller[1]) Versuche über den gleichen Gegenstand vor. Seine Angaben widersprechen theilweise denen von Sorby.

8. Als Compressionsapparat benutzte ich im wesentlichen die von Mousson angegebene Vorrichtung. Ein schmiedeeiserner Block von 11,4 cm Länge und einem Quer-

1) K. Möller, Pogg. Ann. 117. p. 386. 1862.

schnitt von 6 × 6 cm war seiner Längsrichtung nach von einem schwach conisch sich verjüngenden Canale (Durchmesser 0,75 cm) durchsetzt. Er war unten durch eine Schraube, mit untergelegtem Kupferring, geschlossen. In diesem conischen Canal wurde der Druck erzeugt, indem ein cylindrischer Kupferbolzen in den Canal mittelst Schraube und Hebel hineingepresst wurde. Den Druck von der Schraube auf den Kupferbolzen übertrug ein Stahlstäbchen (2,2 cm lang).

Mit dem Compressionskanal communicirte ein zweiter verticaler Canal von 10 cm Länge und 0,85 cm Durchmesser. Er bildete das Reservoir für die Salzlösung. Es war so ein im wesentlichen U-förmiger Raum in dem Eisenblock hergestellt. Für die Salzlösung blieben etwa 7 ccm.

Die Verschlüsse werden durch Stahlschrauben mit untergelegten Ringen von weichem Kupferblech gebildet.

Der Eisenklotz wurde, die Kanäle vertical, in einen Holzeimer gestellt; am Drehen und Umfallen war er durch eine eiserne Fassung gehindert, welche im Eimer festgeschraubt war. Er wurde allseitig mit Schnee von 0° umgeben.

Die Salzlösungen waren bei höherer Temperatur hergestellt worden und befanden sich, mindestens schon einige Tage lang, in Schnee von 0°. Sie waren in Berührung mit ausgeschiedenen Krystallen, öfters mit denselben geschüttelt worden, sodass volle Garantie dafür gegeben war, dass sich zwischen Salz und Lösungsmittel ein Gleichgewichtszustand hergestellt hatte.

Sie waren in kleinen Spritzfläschchen enthalten. In einigen Fällen wurde die Salzlösung direct durch Einblasen von Luft in den Compressionsapparat hinüber getrieben (wenn die abgeschiedene Salzmasse so fest am Boden aufsass, dass von ihr nichts mitgespült wurde), in anderen Fällen wurde klare Salzlösung in ein Fläschchen abgegossen und aus diesem, welches verkorkt in Schnee aufbewahrt wurde, in den Apparat übergefüllt. Ein Versuch wurde erst begonnen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Lösung im Apparat die Temperatur des schmelzenden Schnees hatte. Die Kanäle des Eisenklotzes waren während dieser Zeit (oft waren mehrere Stunden nöthig) verkorkt, sodass sich die Concentration der Lösung nicht ändern konnte.

Die Temperatur des Raumes, in welchem die Versuche gemacht wurden, war ausserordentlich günstig. Im verflossenen Winter hielt sich dieselbe oft 3 Wochen lang auf + 1° C. In den kältesten Tagen des Januar und Februar sank sie bis auf 0°, nach länger andauerndem warmen Wetter stieg sie in diesen Monaten bis auf + 2,5°. Zur Zeit, als Versuche gemacht wurden, lag sie meist bei + 1° C. Ein kurzes Verweilen der Lösungen beim Ueberfüllen oder derjenigen Apparattheile, welche nicht in Schnee verwahrt werden konnten, hatte daher kein Bedenken.

Es kam mir zunächst darauf an, qualitativ durchaus sichere Resultate zu erhalten und mich ungefähr über die Grössen, welche zur Beobachtung kommen, zu orientiren. Ein Manometer war daher an dem Apparat nicht angebracht. Rechnet man den Druck, den man ausüben kann, aus der Ganghöhe der Schraube und der Länge des Hebelarmes, so ergibt sich Folgendes: Für das Durchtreiben des Kupferbolzens durch den nicht geschlossenen Apparat war ein Drehungsmoment am Hebelarme von 5 kg Gew. × 24 cm ausreichend. Nimmt man an, dass man beim Pressen ein Drehungsmoment von 30 kg × 24 cm ausübt, so folgt daraus ein Druck ca. 30000 Atmosphären. Eine zuverlässigere Bestimmung zeigt aber, dass man diesen Druck nicht entfernt erreicht. Ich habe den Apparat mit destillirtem Wasser gefüllt, auf den Boden seines Innenraumes Quecksilber gegossen und in dieses die zu einer feinen Capillaren ausgezogene Spitze eines Glasröhrchens tauchen lassen, welches am anderen Ende zugeschmolzen und mit ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt war. Es wurde dann Druck gegeben, der Apparat umgekehrt, in dieser Lage geöffnet und das in das Röhrchen getriebene Quecksilber gewogen. So fand ich — bei nicht zu starkem Pressen — Drucke von etwa 900 Atmosphären, wenn der Compressionscoëfficient des Wassers gleich dem von Grassi bei wenigen Atmosphären Druck bestimmten Werth gesetzt wird. Immerhin sind das bei Wasser Volumenänderungen, wie sie eine Erwärmung von etwa 45° C. (im entgegengesetzten Sinne) hervorbringen würde.

Meine Versuche erstrecken sich auf Natriumsulfat, Alaun, Kochsalz, Chlorammonium.

9. Resultate bei Alaun und Natriumsulfat ($Na_2SO_4 + 10\,aq$). Aus grossen, klaren Krystallen von Alaun wurden scharfkantige Stücke ausgeschlagen. Ein gewogenes Stück wurde in einem Probirröhrchen auf 0° abgekühlt, in den mit gesättigter Lösung von 0° und durchweg auf dieselbe Temperatur abgekühlten Apparat gebracht, derselbe im Schnee stehend geschlossen und der Druck langsam gesteigert. Der Apparat wurde dann, meist horizontal liegend, in Schnee verpackt und 12—48 Stunden darin gelassen, bisweilen auch umgedreht. In den ersten Versuchen wurde nach dem Oeffnen die Lösung abgegossen, der Krystall vorsichtig herausgenommen, zwischen Fliesspapier getrocknet und wieder gewogen. Der Krystall zeigte sich, namentlich an den Kanten, stark abgeschmolzen, bisweilen auf ein ganz schwaches Skelett reducirt. Die Lösung selbst war bei Alaun immer vollständig klar, frei von suspendirten Theilchen, setzte aber nach mehrstündigem Stehen in Schnee Krystalle ab. Anfangs wurde sie direct in kleine Gläschen übergegossen und verkorkt aufbewahrt. In späteren Versuchen wurde sie vorher durch einen mit Schnee und Schneewasser umgebenen, bedeckten Trichter filtrirt.

Die Befürchtung, welche ich anfangs hatte, dass hierbei Concentrationsänderungen durch Verdampfen entstehen möchten, erwies sich als unbegründet. In dem kalten und wahrscheinlich nahezu mit Wasserdampf gesättigten gut geschlossenen Beobachtungsraume zeigten dünne Schichten von Salzlösungen, die offen an der Luft lagen, erst nach Wochen Krystalle; Filtrirpapier, mit den nicht hygroskopischen Salzlösungen (z. B. $NH_4Cl$) getränkt, blieb Tage lang feucht.

Die Lösungen wurden nachher auf Zimmertemperatur gebracht und, nachdem die ausgeschiedenen Krystalle wieder gelöst waren, ihr specifisches Gewicht (mit Senkgläschen) bestimmt. Daraus wurde die Menge krystallisirten Salzes berechnet, welche 100 g Lösung aufgenommen haben.[1])

1) Die nöthigen Zahlenangaben vgl. Biedermann, l. c. p. 46.

Die Resultate sind:

Alaun.

| Nr. | Versuchsdauer | Gelöst wurden | 100 g Lösung haben aufgenommen | Die Lösung ist jetzt gesättigt bei[1]) |
|---|---|---|---|---|
| I | 23 Stunden | 0,1 g (ca) | 1,1 g | +2,5° C. |
| II | 20 „ | 0,117 „ | 1,8 „ | +3,7° „ |
| III | 18 „ | 0,077 „ | 1,3 „ | +2,6° „ |
| IV | — „ | 0,274 „ | 2,9 „ | +6,0° „ |
| V[2]) | 3 „ | — „ | 3,27 „ | +6,7° „ |

Der Theorie nach entspräche die grösste beobachtete Löslichkeitsänderung nur einem Druck von etwa 200 Atmosphären. Es nimmt offenbar während des Versuches der Druck ab infolge der Contraction beim Auflösen.

Schwefelsaures Natron ($Na_2SO_4 + 10\,aq$)

| Nr. | Versuchsdauer | Gelöst wurden | 100 g Lösung haben aufgenommen | Die Lösung ist jetzt gesättigt bei |
|---|---|---|---|---|
| I | 12 Stunden | — g | 0,13 g | +0,2° C. |
| II | 20 „ | 0,444 „ | 1,57 „ | +2,2° „ |
| III | 19 „ | 0,409 „ | 0,92 „ | +1,3° „ |

Der Theorie nach entspräche die grösste beobachtete Salzaufnahme einem Druck von rund 500 Atmosphären.

10. Resultate bei Chlornatrium. Die Lösung war hergestellt aus reinen Steinsalzkrystallen; in dieselbe wurde ein ausgespalteter Steinsalzkrystall gelegt. Der Apparat wurde nach dem Schliessen in Schneewasser abgespült, in eine Blechbüchse, die mit Wasser von 0° gefüllt war, gebracht und diese allseitig mit Schnee umgeben. Es sollte so jede Temperaturerniedrigung durch Austritt von Lösung aus dem Apparat vermieden werden. Die gleiche Vorsicht wurde bei einer Anzahl der schon mitgetheilten Beobachtungen gebraucht, ist aber dort für das Qualitative ohne Belang.

Bei Chlornatrium zeigte sich nämlich die eigenthümliche Erscheinung, dass auf dem Krystalle sich kleine Kryställchen abgelagert hatten, und doch hatte das Gewicht des ganzen Krystalles abgenommen.

1) Vgl. Hoffmann-Schädler, l. c. p. 142.

2) Es wurden kleine Krystalle und ein Eisenstäbchen in die Lösung gebracht; der Apparat nach dem Schliessen und Verpacken in Schnee öfters umgeschüttelt, die Lösung nach dem Oeffnen filtrirt. Sie lief klar durch, setzte aber bald darauf Krystalle ab.

Diese Erscheinung, welche besonders auffällig war, wenn starker Druck angewendet wurde, und welche nur bei NaCl beobachtet wurde, erklärt sich, wenn man annimmt, dass man im Anfang diejenige Druckgrenze (ca. 1500 Atmosphären) überschritten hat, bei welcher noch Contraction stattfindet. Bei dem hohen Anfangsdruck ist Salz aus der Lösung ausgefallen. Der Druck hat, hauptsächlich wohl infolge von Undichtigkeit des Apparates nachgelassen, und es ist nun Auflösung eingetreten. Das Wasser in der Blechbüchse zeigte thatsächlich dann immer starke Chlorreaction.

In zwei Versuchen wurde deshalb der Druck nicht bis zum erreichbaren Maximum getrieben. Der Krystall zeigte sich deutlich abgerundet; kleine Kryställchen waren ihm nicht aufgelagert.

Es fand sich:

Chlornatrium.

| Nr. | Versuchsdauer | Gelöst wurden | 100 g Lösung haben aufgenommen |
|---|---|---|---|
| I | 36 Stunden | 0,053 g | 0,32 g |
| II | 28 „ | 0,029 „ | — „ |

Bei Alaun sollte man die Erscheinung, dass Salz ausgefällt wird, schon bei einem relativ niedrigen Druck beobachten. Dort ist es aber wahrscheinlich dadurch verdeckt worden, dass bei abnehmendem Druck (wegen sehr grossen $\varepsilon$) die ganze äussere Schicht des Krystalles aufgelöst wird.

11. Resultate bei Chlorammonium. Durch Druckzunahme fällt das Salz theilweise aus seiner Lösung aus. Nachdem der Apparat 38 Stunden lang unter Druck geschlossen (in Wasser eingelegt) war, habe ich nach dem Oeffnen desselben und Filtriren der Lösung im bedeckten Trichter 0,046 g Krystalle von dem Filter abgehoben. Der ganze Boden des Innenraumes war mit Nadeln bedeckt. Nach den specifischen Gewichtsbestimmungen hatten 100 g Lösung 2,18 g Salz ausgeschieden. Das würde derselbe Effect sein, wie ihn eine Temperaturabnahme um etwa 10° hervorbringt.

Die Lösung war aber stark grünlich gefärbt und setzte an der Luft auch Eisenoxydhydrat ab. Die Salmiaklösung hatte Metall aufgelöst.

Um diese Verunreinigung der Lösung zu vermeiden, wurden wiederholt Versuche in der Weise gemacht, dass ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen in den Apparat hineingebracht wurde. Der Apparat und das Röhrchen wurden mit Lösung gefüllt, in das Röhrchen, um Uebersättigung zu vermeiden, ein kleiner Brocken des Salzes (der aus Salmiakkruste herausgeschnitten ist) gebracht und geschlossen. Schon nach etwas über einer halben Stunde ist das ganze Röhrchen mit Krystallnadeln durchwachsen. Der Versuch gelingt so sicher, dass ich ihn als Vorlesungsversuch benutzt habe. Versieht man das Röhrchen unten mit einer kleinen Oeffnung, so kann man beim Herausnehmen desselben gleich die Lösung ablaufen lassen und so die Krystalle von ihr trennen.

### II. Ueber die Compressibilität von Salzen und deren Lösungen.

12. Im Folgenden theile ich einige Beobachtungszahlen und den Weg, auf welchem sie ermittelt wurden, mit. Ich werde die Zahlen im nächsten Abschnitt zu Schlüssen benutzen. Die Compressibilität der Lösungen wurde im Oersted'schen Piëzometer bestimmt. Als Gefässe dienten Dilatometer mit eingeschliffenen, calibrirten Capillarröhren. Die Lösungen wurden, nachdem die Capillarröhre, welche mit ihrem offenen Ende in Salzlösung eintauchte, aufgesetzt war, durch Kochen von Luft befreit. — Die Compressibilität des Gefässes wurde ermittelt durch Beobachtung der scheinbaren Compressibilität des destillirten Wassers in denselben. Die wahre Compressibilität desselben wurde bei $1^0$ gleich $51 . 10^{-6}$ (Einheit des Druckes die Atmosphäre) angenommen.

Der Druck wurde ermittelt durch Aenderung eines Luftvolumens. Eine oben zugeschmolzene Glasröhre tauchte mit dem offenen Ende in Quecksilber. Etwa am oberen Fünftel ihrer Länge war sie zu einer Capillare verengt. Das Quecksilber wurde immer bis zu einer Marke, die an der Capillare angebracht war, heraufgepresst. Aus dem Barometerstand, der Höhe der Wassersäule des Piëzometers über dem Quecksilber, welches das Manometer absperrt, der anfänglichen Erhebung des Quecksilbers im Manometerrohr über das äussere

Niveau, der Erhebung desselben bei der Compression und endlich dem Verhältniss der Luftvolumina ohne und mit Drucksteigerung ermittelt sich die letztere. Von ihr ist, um die Druckänderung, welche die Lösung erfahren hat, zu kennen, noch der Druck, welchen die im Dilatometer durch die Drucksteigerung gehobene Quecksilbersäule ausübt, zu subtrahiren.

Die Compressibilität der Salze wurde ermittelt, indem man in die Dilatometer eine bei hoher Temperatur möglichst gesättigte Lösung brachte, welche durch Kochen von Luft befreit wurde. Liess man nun erkalten, so schieden sich luftfreie Krystalle aus. Für NaCl war wegen des geringen Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit dies Verfahren nicht anwendbar. Es wurden deshalb in die Lösung ausgespaltene, luftfreie Stücke Steinsalz gebracht und die anhaftende Luft durch Kochen entfernt. Bei $Na_2SO_4$ wurde solange probirt, bis sich nur die Krystalle des zehnfach gewässerten Salzes abschieden. Die ausgekochte luftfreie Lösung, welche wasserfreies Salz abgeschieden hatte, wurde im Dilatometer, das durch Salzlösung gegen Luft abgesperrt war, solange auf ca. 33° erwärmt, bis sich wieder alles gelöst hatte. Dann liess man wieder abkühlen. Es wurde die Volumänderung des Gemenges von Salz und Lösung durch Druck bestimmt. Aus dem Volumen des Gefässes, der Compressibilität der Lösung und des Gemenges, dem specifischen Gewicht der Lösung und des festen Salzes und dem Gewicht von Lösung und Salz zusammen lässt sich die Compressibilität des Salzes berechnen.

Aber wenn es auch gelang, den Innenraum des Dilatometers bis über die Hälfte mit festem Salz auszufüllen, so erwies sich doch die Compressibilität der Salze so gering, dass die auf diesem Wege ermittelten Zahlen mit sehr grossen procentischen Fehlern behaftet sind.

Ich gebe im Folgenden die Resultate. Die erste Doppelspalte gibt die Volumina des Salzes und der Lösung, welche sich im Dilatometer befanden. Bei den Bestimmungen an Salzlösungen füllten selbstverständlich diese allein das ganze Gefäss.

Compressionscoëfficienten
(Druckeinheit 1 Atm.)

| | Volum | | Spec. Gewicht | | Compressionscoëff. (1° C.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | des Salzes | der Lösung | des Salzes | der Lösung | des Salzes | der Lösung |
| $NH_4Cl$ | 7,69 $C^3$ | 22,99 $C^3$ | 1,533 | 1,073 | $4{,}9 . 10^{-6}$ | $38 . 10^{-6}$ |
| Alaun (krystall.) | 17,65 | 13,76 | 1,724 | 1,030 | $1{,}9 . 10^{-6}$ | $46 . 10^{-6}$ |
| NaCl | 12,25 | 19,23 | 2,15 | 1,212 | $1{,}4 . 10^{-6}$ | $27 . 10^{-6}$ |
| $Na_2SO_4$ + 10 aq | 19,10 | 11,54 | 1,465 | 1,045 | $7{,}1 . 10^{-6}$ | $42{,}5 . 10^{-6}$ |

Die specifischen Gewichte der bei 1° gesättigten Lösungen gelten für die Temperatur + 1° C. Die Autoren, welchen die specifischen Gewichte der festen Salze entlehnt sind, vgl. § 4 bis 6.

### III. Ueber die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen.

13. Gewöhnlich tritt beim Lösen Contraction ein. Nur in wenigen von den sehr zahlreichen Beobachtungen zeigt sich eine Volumänderung im entgegengesetzten Sinne; meines Wissens ergeben nur Chlor-, Brom- und Jodammonium, ferner Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6\,aq$) und Weinsäure eine Dilatation.

Die seitherigen Beobachtungen beziehen sich meist auf gewöhnliche Temperatur und immer, so viel mir bekannt, auf Atmosphärendruck. Denkt man sich die Versuchsbedingungen aber in weiteren Grenzen, was Druck und Temperatur betrifft, variirt, so kommt man zu zwei allgemeinen Resultaten.

14. Um die Aenderung des Contractionscoëfficienten $\varepsilon$ mit dem Druck zu berechnen, gilt Folgendes:

Das Volum, welches eine Lösung bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur einnimmt, wird unabhängig sein von dem Wege, auf welchem die Lösung entsteht. Man kann daher zu demselben Endvolumen auf verschiedenen Wegen gelangen. Wir wählen zwei solche.

Weg A. Es seien gegeben $s$ gr Salz, $r$ gr nicht gesättigter Lösung, beide beim Druck $p$. Sie nehmen ein das Vo-

lum $V_0 = rv + \varepsilon\varphi$. Man lasse Salz und Lösung in Berührung, bis vollständige Auflösung erreicht ist. Dann ist das Volum nach der Lösung $V_1 = rv + \varepsilon\varphi + \nu\varepsilon\varphi$. Nun werde der Druck um $dp$ erhöht, so wird das Volum $V_2 = V_1 - \bar{m} V_1 . dp$, wenn $\bar{m}$ die cubische Compressibilität der Lösung, nachdem sie noch die Salzmenge $\varepsilon$ aufgenommen hat, bedeutet.

Weg B. Man comprimire Salz und Lösung voneinander getrennt durch die Drucksteigerung $dp$ und lasse dann unter dem Druck $p+dp$ das Salz sich lösen. Dann wird:

$$V_2 = rv + \varepsilon\varphi - (mrv + \mu\varepsilon\varphi)\, dp + \left(\nu + \frac{\partial \nu}{\partial p} dp\right)(\varepsilon\varphi - \mu\varepsilon\varphi\, dp).$$

Daher:

$$\bar{m}\,(rv + \varepsilon\varphi + \nu\varepsilon\varphi) = mrv + \mu\varepsilon\varphi + \mu\nu\varepsilon\varphi - \frac{\partial \nu}{\partial p}\varepsilon\varphi, \qquad \text{oder:}$$

$$\text{(IV)} \qquad -\frac{\partial \nu}{\delta p} = (\bar{m} - m)\frac{rv}{\varepsilon\varphi} + (\bar{m} - \mu)(1 + \nu).$$

15. Das Vorzeichen von $\partial\nu/\partial p$ hängt davon ab, ob:

$$\bar{m}\,(rv + \varepsilon\varphi + \nu\varepsilon\varphi) \gtreqless (mrv + \mu\varepsilon\varphi)$$

ist, d. h. ob die Volumänderung einer Lösung durch Druck gleich der Summe der Volumänderungen der Componenten ist.

Für die von mir untersuchten vier gesättigten Lösungen ist nun immer die Summe der Compressionen der Componenten grösser als die der Mischung, und zwar ist der Unterschied so erheblich, dass man dem Resultate noch eine andere Fassung geben kann, welche es wahrscheinlich macht, dass es ein allgemein gültiges sei.

In je 100 g der gesättigten Lösungen der genannten vier Salze ist bei:

| | $NH_4Cl$ | NaCl | $Na_2SO_4$ | Alaun |
|---|---|---|---|---|
| Volum des Wassers . . | 74 | 74 | 89,16 | 96,25 |
| „ des Salzes . . . | 17 | 12,1 | 7,40 | 2,175. |

Auf Grund dieser Zahlen und der angegebenen Compressionscoëfficienten ergibt sich Folgendes. Denkt man sich:

a) Das Wasser gehe in die Lösung ein mit dem Compressionscoëfficienten, wie es ihm im isolirten Zustande zukommt, so müsste man den Salzen die folgenden negativen Compressionscoëfficienten beilegen, d. h. sie müssten sich bei der Compression ausdehnen.

| $NH_4Cl$ | NaCl | $Na_2SO_4 + 10\,aq$ | Alaun |
|---|---|---|---|
| $-18{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $-146{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $-59{,}9 \cdot 10^{-6}$ | $-175 \cdot 10^{-6}$ |

Diese Annahme erscheint nicht zulässig.

b) Das Salz gehe mit seinem oben gefundenen Compressionscoëfficienten in die Lösung, so müsste man dem Wasser beilegen die Compressionscoëfficienten:

| in der Lösung von | $NH_4Cl$ | NaCl | $Na_2SO_4$ | Alaun |
|---|---|---|---|---|
| | $45{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $31{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $45{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $47 \cdot 10^{-6}$ |

c) Setzt man das Salz in der Lösung als gar nicht compressibel voraus, so müsste man dem Wasser zuertheilen die Compressionscoëfficienten:

| in der Lösung von | $NH_4Cl$ | NaCl | $Na_2SO_4$ | Alaun |
|---|---|---|---|---|
| | $46{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $31{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $46{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $47 \cdot 10^{-6}$. |

Im reinen Zustande hat das Wasser bei der gleichen Temperatur die Compressibilität $51 \cdot 10^{-6}$. Man kann daher das Resultat auch aussprechen in der Form: Das Wasser der Lösung ist durch das in ihm gelöste Salz starrer geworden. Dies gilt, gleichgültig ob beim Lösen Contraction oder Dilatation eintritt. Auch die Compressionscoëfficienten, welche über andere Salzlösungen vorliegen, fügen sich in diese Form.

Daraus folgt aber, dass $\partial v / \partial p$ positiv ist, d. h. bei grösseren Druckkräften müssen die beim Lösen der Salze eintretenden Contractionen abnehmen, die Dilatationen zunehmen, so dass bei höheren Drucken vielleicht alle Volumänderungen in der seither als die Ausnahme betrachteten Dilatation bestehen.

Setzt man $\partial v / \partial p$ als constant voraus, so ergeben sich die Drucke, bei welchen die Dilatation beginnt, als keineswegs besonders hoch; sie betragen z. B. für NaCl 1530, für schwefelsaures Natron 2200, für Alaun sogar nur 587 Atmosphären. Die Chlornatriumlösung hätte bei diesem Druck ihr Volum nur soviel verkleinert, als sie es durch Erwärmen von 0 auf 65° C vergrössert.

Chlorammonium würde umgekehrt von seiner nahezu gesättigten Lösung ohne Dilatation aufgenommen werden, wenn man sie einem Zug von 7850 Atmosphären aussetzen könnte.

16. In ähnlicher Weise hängt die Volumänderung von

der Temperatur ab. Versteht man unter $\bar{a}, a, \alpha$ die thermischen Ausdehnungscoëfficienten der resp. gesättigten, nicht vollständig gesättigten Lösung und des festen Salzes, so wird:

$$\text{(V)} \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = (\bar{a} - a)\frac{rv}{\varepsilon\varphi} + (\bar{a} - \alpha)(1 - v)\cdot$$

Nach allen Beobachtungen, welche über die Wärmeausdehnung von wässerigen Salzlösungen vorliegen, ist, wenigstens für die leichter löslichen Salze und Temperaturen bis zu etwa 50° C. $\bar{a} > a > \alpha$; daraus folgt, dass $\partial v/\partial t$ positiv ist; d. h. die Dilatation nimmt mit steigender Temperatur zu, die Contraction ab. Mit steigender Temperatur streben also, ebenso wie mit wachsendem Druck, alle Volumänderungen, welche die Auflösung von Salzen begleiten, der Dilatation zu. Der Werth von $\partial v/\partial t$ ist dabei an gewisse Grenzen gebunden.

Die Gleichungen (I) und (II) ergeben nämlich combinirt:

$$A = -Tv\varphi\,\frac{av - a\varphi - va\varphi - \varphi\dfrac{\partial v}{\partial t}}{mv - \mu\varphi + v\mu\varphi + \varphi\dfrac{\partial v}{\partial p}},$$

$va\varphi$ und $v\mu\varphi$ sind die Producte dreier echten und meist sehr kleinen Brüche; sie können, wie die numerische Rechnung zeigt, vernachlässigt werden; $av - a\varphi$ und $mv - \mu\varphi$ sind immer positiv; $\partial v/\partial p$ ist, soweit Erfahrungen vorliegen, positiv; $A$ ist nach sämmtlichen, sehr zahlreichen Beobachtungen, negativ; daraus folgt:

Ist $v$ positiv (Dilatation), so muss $\partial v/\partial t < a\frac{v}{\varphi} - \alpha$ sein;

Ist $v$ negativ (Contraction), „ „ $\partial v/\partial t > a\frac{v}{\varphi} - \alpha$ „ ;

für $v = 0$ wird daher $\partial v/\partial t = a\frac{v}{\varphi} - \alpha$ „ .

17. Zu beachtenswerthen Schlüssen führt endlich die Gleichung (III):

$$\varepsilon\frac{\partial\lambda}{\partial t} = \eta\frac{\partial\lambda}{\partial p}.$$

Mit (I) combinirt gibt sie:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial p} = \frac{T\varphi}{A}\cdot v\cdot\frac{\partial\lambda}{\partial t}.$$

Setzt man $A$, worauf alle seitherigen Beobachtungen

hinweisen, negativ voraus, so folgt, dass bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, $\lambda$ sich mit steigendem Druck und steigender Temperatur im gleichen Sinne ändert. Bei höherer Temperatur scheint $\lambda$ meist abzunehmen (z. B. für NaCl, KCl, $KNO_3$, $(NH_4)NO_3$ cfr. Winkelmann l. c.), also müsste es auch mit steigendem Druck sich verkleinern. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von grossem Druck und hoher Temperatur wird also $\lambda$ rasch abnehmen. Es wäre denkbar, dass die Lösung eines festen Körpers in einem über seine kritische Temperatur erhitzten Lösungsmittel einträte, sobald $\lambda = 0$ ist.

Da $\lambda$, $r$, $\varrho$, $g$, $\partial v/\partial g$ derselben linearen partiellen Differentialgleichung genügen, so müssen sie Functionen voneinander sein, d. h. durch je eine der Grössen müssen die anderen in der Weise bestimmt sein, dass Druck und Temperatur nicht mehr explicite auftreten. Geht man daher von einem Salzgehalt $g$ zu einem anderen $g'$ über, welch' letzterer aber verschiedenen Werthepaaren $p$, $t$ zugehören soll, so kommt man doch zu demselben $\lambda'$; die Wärmemenge $\lambda' - \lambda$ ist also nur abhängig von der Aenderung der Concentration, gleichgültig wie dieselbe hervorgebracht wird.

Die in § 16 und 17 gezogenen Schlüsse gelten selbstverständlich nur für den speciellen Fall, dass ein fester Stoff von seiner nahezu gesättigten Lösung aufgenommen wird. $\partial v/\partial t$ scheint bis zu etwa 50° C. immer positiv zu sein; $\partial v/\partial p$ dagegen besteht aus einem positiven und einem negativen Gliede. In den vier von mir untersuchten Fällen ist das positive Glied zwei- bis dreimal grösser als das negative. Für Lösungen, welche in der Nähe des Sättigungspunktes nur wenig die Compressibilität mit wachsender Concentration ändern, könnte es negativ werden. Es müsste negativ sein, falls der Compressionscoëfficient mit wachsendem Salzgehalt wieder zunähme (von dem wenig wahrscheinlichen Falle, dass $\overline{m} < \mu$ ist, abgesehen). Ob solche Flüssigkeiten existiren, darüber können nur weitere Beobachtungen entscheiden; ebenso wie über die Frage, ob ähnliche Beziehungen auch für nicht gesättigte Lösungen bestehen.

18. Um einen Ueberblick zu geben über die Grössen

der zuletzt besprochenen Constanten, namentlich über den Einfluss, welchen sie für die aus Gl. (VI) abgeleitete Folgerung haben, mögen dieselben ausführlich wenigstens für eine Substanz angeführt werden. Ich benutze sie gleichzeitig, um auch nach Gl. (II) $\varepsilon$ für NaCl auszurechnen.

Chlornatrium.

a) Ich setze:

$$\varphi = 0{,}4615 \text{ (spec. Gew. } = 2{,}15 \text{ nach Kopp)},$$
$$\alpha = 0{,}000\,1158\,^{1}),$$
$$a = 0{,}00037\,^{2}),$$
$$v = 0{,}8252\,^{3}),$$
$$\eta = 0{,}000\,222\,^{4}),$$
$$\left.\begin{aligned} m &= 26 \,.\, 10^{-6} \,.\, 1036^{-1} \,.\, 981^{-1} \\ \mu &= \phantom{2}6 \,.\, 10^{-6} \,.\, 1036^{-1} \,.\, 981^{-1} \end{aligned}\right\}\,^{5}).$$

b) $\partial v/\partial t$. Nach den Ausdehnungscoëfficienten von Gerlach für die Salzlösungen und von Fizeau für das feste Salz berechnet sich für nahezu gesättigte Lösung:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = + 0{,}00102,$$

d. h. die Contraction beim Lösen nimmt ab mit steigender Temperatur.

c) $\partial v/\partial p$. Aus den angegebenen Compressionscoëfficienten folgt unter der Annahme, dass die Compressibilität sich zwischen gesättigter Lösung und reinem Wasser proportional dem Salzgehalt ändert:

$$\partial v/\partial p = + 114{,}9 \,.\, 10^{-6} \,.\, 1036^{-1} \,.\, 981^{-1}.$$

Die Contraction nimmt ab mit steigendem Druck. Bei ungefähr 1500 Atmosph. wäre sie gleich Null (vgl. p. 268).

d) Die einzelnen Glieder sind demnach:

---

1) Fizeau, Compt. rend. **64**. p. 771. 1867. Berechnet für 0° C. aus den dortigen Angaben.

2) Gerlach, l. c. p. 93.

3) Vgl. p. 266.

4) Berechnet aus den Angaben nach Poggiale in Hoffmann-Schädler, Tabellen für Chemiker. Berlin. Springer, 1877. p. 142.

5) Vgl. p. 266.

$$
\begin{aligned}
-\varphi\,\partial v/\partial t &= -\ 47{,}1\,.\,10^{-5}\\
-v\,\partial\varphi/\partial t &= +\ 0{,}9\,.\ \text{„}\\
av &= +\ 30{,}5\,.\ \text{„}\\
-\alpha\varphi &= -\ 5{,}4\,.\ \text{„}\\
&= -\ 21{,}1\,.\,10^{-5}\\
mv &= +\ 21{,}46\,.\,10^{-6}\,.\,1036^{-1}\,.\,981^{-1}\\
-\mu\varphi &= -\ 1{,}86\,.\ \text{„}\quad\ \text{„}\quad\ \text{„}\\
v\frac{\partial\varphi}{\partial p} = -\,v\mu\varphi &= +\ 0{,}59\,.\ \text{„}\quad\ \text{„}\quad\ \text{„}\\
+\varphi\,\partial v/\partial p &= +\ 53{,}08\,.\ \text{„}\quad\ \text{„}\quad\ \text{„}\\
&= +\ 73{,}27\,.\,10^{-6}\,.\,1036^{-1}\,.\,981^{-1}.
\end{aligned}
$$

Daher wird:

$$
\begin{aligned}
-\ 21{,}1\,.\,\bar{\varepsilon} &= -\ 0{,}000\,222\,.\,73{,}27\,.\,10^{-1}\\
\bar{\varepsilon} &= +\ 0{,}000\,077.
\end{aligned}
$$

Es findet sich vom gleichen Vorzeichen, wie aus Gl. (I) folgt und in leidlicher Uebereinstimmung mit dem dort gefundenen Werthe. Man muss beachten, dass $\lambda$ wegen seiner Kleinheit nicht genau bestimmt ist, und dass die für die Berechnung von $\partial v/\partial p$ gemachte Annahme einer mit dem Salzgehalt proportionalen Aenderung des Compressionscoëfficienten nicht streng richtig sein wird.

### IV. Ist die thermische Löslichkeitsänderung zu erklären durch eine Aenderung der Molecularkräfte oder durch einen specifischen Einfluss der Wärme?

19. Die Löslichkeit der meisten festen Stoffe ändert sich mit der Temperatur; gewöhnlich steigt sie mit zunehmender Temperatur. Man kann sich dafür zwei Ursachen denken: 1) Die Molecularkräfte ändern sich infolge der durch Wärmeausdehnung geänderten Entfernung der Theilchen. 2) Die Löslichkeitsänderung kann ein specifischer Einfluss der Wärme sein. Da nun in den meisten Fällen Drucksteigerung die Löslichkeit erhöht, so wird eine Salzlösung, welche bei gewöhnlichem Druck gesättigt ist, bei Volumverkleinerung von neuem Salz aufzulösen im Stande sein; bei Dilatation würde sie übersättigt werden. Sofern sich also die Molecularkräfte mit der Entfernung der Theilchen ändern, wird man jedenfalls qualitativ richtig schliessen,

dass bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, durch Erwärmung einer gesättigten Lösung Salz ausfallen müsste, wenn nur die Molecularkräfte die Löslichkeit bedingten. Wenn daher bei ihnen das Entgegengesetzte beobachtet wird, so folgt daraus, dass der Einfluss der molecularen Anziehungskräfte durch den specifischen Einfluss der Wärme überwogen wird. Ob der letztere nur in einer Aenderung des Bewegungszustandes besteht, oder ob die Wärme (auch wenn keine Volumänderung zugelassen wird) die Anziehungskräfte ändert, bleibt damit unentschieden.

Man kann sich natürlich vorstellen, dass eine thermische Volumänderung in anderer Weise die relative Lagerung der Salz- und Wassertheilchen ändert als die gleiche Volumänderung, wenn sie durch Compression hervorgebracht ist. Betrachtet man aber thermische und mechanische Volumänderung für diejenigen Kräfte, welche nur von der Entfernung der Theilchen abhängen, als gleichwerthig, so lässt sich berechnen, welcher Antheil bei der thermischen Löslichkeitsänderung einerseits dem nur vom Abstand abhängigen Theile der Molecularkräfte zufällt, und welcher Antheil andererseits als specifischer Einfluss der Wärme zu betrachten ist. Auf diese Weise ergibt sich:

für Alaun: Zunahme der Löslichkeit durch Wärme allein = 1,107 × wirkliche Zunahme der Löslichkeit,

für $Na_2SO_4$: Zunahme der Löslichkeit durch Wärme allein = 1,016 × wirkliche Zunahme der Löslichkeit,

für NaCl: Zunahme der Löslichkeit durch Wärme allein = 4,8 × wirkliche Zunahme der Löslichkeit,

für $NH_4Cl$: Zunahme der Löslichkeit durch Wärme allein = 0,596 × wirkliche Zunahme der Löslichkeit.

Wären also die Molecularkräfte bei den drei ersten Salzen nicht dem Einfluss der Wärme hinderlich, so würde die thermische Löslichkeitsänderung grösser beobachtet werden, als man sie thatsächlich findet, im Verhältniss von resp. 1,107; 1,016; 4,8. Bei Chlornatrium hebt sich die Löslich-

keitsabnahme, welche die Molecularkräfte herbeizuführen streben, fast auf mit der Löslichkeitszunahme, welche die Wärme allein bewirken würde. Bei Chlorammonium wirken beide Einflüsse im gleichen Sinn. Die Molecularkräfte tragen hier zur factisch beobachteten Löslichkeitszunahme etwa 40 Procent bei.

## IV. *Ueber die elliptische Polarisation im Quarz; von B. Hecht.*

(Hierzu Taf. III Fig. 8.)

In einer früheren Arbeit[1]) versuchte ich in einigen wenigen Richtungen die elliptische Polarisation im Quarz möglichst genau zu bestimmen, indem mich dabei die Hoffnung leitete, dass die auf diese Weise gewonnenen Resultate eventuell zu einer Entscheidung zwischen verschiedenen Gruppen von Theorien der elliptischen Polarisation in Krystallen führen könnten. Zu diesem Zwecke wurden Platten, deren Normalen gegen die optische Axe geneigt waren, geschliffen und nur bei senkrechtem Durchgang des Lichtes beobachtet. Bei der angewendeten Methode, die am angeführten Orte beschrieben ist, war es nicht nöthig, den Hauptschnitt der Platte zu bestimmen; die Polarisationsprismen und der Compensator sind nur gegen einander und nicht gegen die Einfallsebene zu orientiren. Bei jeder Beobachtung war dann nur ein Gangunterschied mittelst des Compensators zu messen und ein Drehungswinkel des Polarisators zu bestimmen. Da beides gleichzeitig geschehen musste, so wurde früher ein Soleil'scher Compensator gewählt, da sich bei diesem beide Einstellungen mit annähernd gleicher Genauigkeit machen lassen, während bei dem Babinet'schen Compensator der Gangunterschied sich genauer messen lässt, der Drehungswinkel des Polarisators aber nur sehr ungenau zu bestimmen ist. Die Art der Einstellung bei dem Soleil'schen Compensator (die dem Beobachter immerhin einige Willkür lässt)

1) B. Hecht, Wied. Ann. 20. p. 426—443. 1883.

und der Umstand, dass die senkrechte Stellung der Platte zu der Visirrichtung nicht controlirt werden konnte, mögen es verursacht haben, dass die früheren Beobachtungen keine befriedigenden Resultate lieferten.

Ich habe nun im hiesigen mineralogischen Institut mit denselben Platten nochmals Versuche angestellt nach einer Methode, die auf demselben Grundgedanken, wie die frühere beruht, aber in einigen Einzelheiten von derselben abweicht. Um Wiederholungen zu vermeiden, sollen von den Betrachtungen der früheren Arbeit, welche auch für die vorliegende Gültigkeit haben, nur die Resultate angeführt werden.

Tritt in eine Quarzplatte, deren Normale mit der optischen Axe nicht zusammenfällt, in der Richtung der Normalen linear polarisirtes Licht ein, so wird dasselbe in zwei elliptisch polarisirte Lichtstrahlen zerlegt, und zwar liegen die Hauptaxen der Schwingungsellipsen in dem Hauptschnitt der Platte und senkrecht dazu. Das Verhältniss der letzteren Axe zu der in dem Hauptschnitt liegenden Axe sei $k_1$ für den rechts herum rotirenden und $k_2 = 1/k_1$, für den links herum rotirenden Strahl. Die Phasenverzögerungen für die beiden Strahlen seien $r$, resp. $l$.

Nach dem Durchgang durch den Krystall setzt sich das Licht wieder zu einem elliptisch polarisirten Strahle zusammen, dessen Schwingungszustand durch folgende Gleichungen dargestellt werden möge:

$$u' = a \cos \tau \quad \# U' \qquad v' = ae \sin \tau . \quad \# V'.$$

Die Axe $U'$ bilde mit der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes $L$ den Winkel $\gamma$[1]), und es sei:

$$(1) \qquad k_1 - k_2 = 2q \qquad k_1 + k_2 = 2s$$
$$\frac{1}{s} \operatorname{tg} \frac{l-r}{2} = \operatorname{tg} \varphi ,$$

so gilt folgende Gleichung, die l. c. p. 431—433 abgeleitet ist:

$$(2) \qquad q^2 = e^2 \frac{\cos^2 (\varphi + \gamma)}{\sin^2 \varphi} + \frac{\sin^2 (\varphi + \gamma)}{e^2 \sin^2 \varphi} .$$

1) Die Fig. 8 gibt die Schnittlinien der Ebenen mit der Oberfläche der Quarzplatte und ist so gezeichnet, wie man sie von der Lichtquelle aus sehen würde.

Hierin sind $q$ nnd $\varphi$ die zu berechnenden Constanten der Krystallplatte, während $\gamma$ und $e$ durch die Beobachtung gefunden werden sollen.

Tritt nun das Licht in einen Compensator, dessen Hauptschnitte $U''$ und $V''$ sind, und bezeichnet man den Winkel $U'OU''$ mit $w$ und die Phasendifferenz, die durch den Compensator hervorgerufen wird, mit $\Delta$, so ist der Schwingungszustand des aus dem Compensator tretenden Lichtes dargestellt durch:

$$u'' = a\cos w\cos\tau - ae\sin w\sin\tau \qquad \# U''$$
$$v'' = a\sin w\cos(\tau+\Delta) + ae\cos w\sin(\tau+\Delta) \qquad \# V''.$$

Lässt man dann das Licht durch eine aus vier Theilen bestehende Quarzplatte, von denen zwei die Polarisationsebene um den Winkel $\delta$ rechts herum, zwei um denselben Winkel links herum drehen, und darauf durch einen Analysator, dessen Polarisationsebene $A$ mit $U''$ den Winkel $\psi$ bildet, gehen, so erhält man für das durch die rechts drehenden Platten gegangene Licht:

$$u_r = u''\cos(\psi-\delta) + v''\sin(\psi-\delta) \qquad \# A$$

und für das durch die links drehenden Platten gegangene Licht:

$$u_l = u''\cos(\psi+\delta) + v''\sin(\psi+\delta). \qquad \# A.$$

Es ist also:

$$u_r = a[\cos(\psi-\delta)\cos w + \sin(\psi-\delta)\{\sin w\cos\Delta + e\cos w\sin\Delta\}]\cos\tau$$
$$-a[e\cos(\psi-\delta)\sin w + \sin(\psi-d)\{\sin w\sin\Delta - e\cos w\cos\Delta\}]\sin\tau.$$

Hieraus ergibt sich die Intensität:

$$A_r = a^2\cos^2(\psi-\delta)[\cos^2 w + e^2\sin^2 w]$$
$$+a^2\sin^2(\psi-\delta)[\sin^2 w + e^2\cos^2 w]$$
$$+a^2\sin 2(\psi-\delta)[(1-e^2)\sin w\cos w\cos\Delta + e\sin\Delta].$$

Analog:

$$A_l = a^2\cos^2(\psi+\delta)[\cos^2 w + e^2\sin^2 w]$$
$$+a^2\sin^2(\varphi+\delta)[\sin^2 w + e^2\cos^2 w]$$
$$+a^2\sin 2(\psi+\delta)[(1-e^2)\sin w\cos w\cos\Delta + e\sin\Delta].$$

Als Bedingung dafür, dass $A_r = A_l$, dass also alle Theile der Quarzplatte gleich hell erscheinen, erhält man:

$$0 = \sin 2\psi \sin 2\delta (1 - e^2) \cos 2w - \cos 2\psi \sin 2\delta \left[(1 - e^2) \sin w \cos w \cos \Delta + e \sin \Delta\right]. \tag{3}$$

Die Dicke der vierfachen Quarzplatte sei so gewählt, dass $\sin 2\delta$ nicht gleich Null ist. Macht man dann $\psi = \pi/4$, also $\cos 2\psi = 0$, so ist:

$$(1 - e^2) \cos 2w = 0.$$

Wäre der Factor $1 - e^2$ gleich Null, also das aus der zu beobachtenden Quarzplatte tretende Licht circular polarisirt, so würde die Gleichung (2) ergeben:

$$q^2 = \frac{1}{\sin^2 \varphi}.$$

Diese Relation zwischen $k_1$, $k_2$ und $l - r$ kann nur für bestimmte Platten erfüllt sein, und da man $l - r$ durch passende Wahl der Dicke der Platte beliebig abändern kann, so lässt sich dieser Fall immer vermeiden.

Im allgemeinen wird also $A_r$ nur gleich $A_l$, wenn $\cos 2w = 0$ ist. Hieraus folgt $w = \pm \pi/4 \pm \pi/2$. Also fällt eine der Hauptaxen der Ellipsen mit $A$ zusammen, und es soll diese jetzt mit $U'$ bezeichnet werden, indem vorher die Wahl von $U'$ noch willkürlich war. Es ist dann $w = \pi/4$, und der Winkel $\gamma = U'OL$ ist gleich dem Winkel $AOL$, der wie unten angegeben werden wird, gemessen werden kann.

Für $w = \pi/4$ wird:

$$A_r = A_l = a^2 \frac{1 + e^2}{2} + a^2 \cos 2\delta \left[\frac{1 - e^2}{2} \cos \Delta + e \sin \Delta\right]. \tag{4}$$

Wählt man die Dicke des vierfachen Quarzes so, dass $\cos 2\delta = 0$ ist, was allerdings immer nur für eine Farbe der Fall sein kann, so ergibt sich:

$$A_r = A_l = a^2 \frac{1 + e^2}{2}.$$

Also ist dann die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang durch den vierfachen Quarz und den Analysator unabhängig von der Grösse der Phasendifferenz $\Delta$, welche im Compensator den Lichtstrahlen ertheilt wird, und man kann auch bei Benutzung des Babinet'schen Compensators durch Drehung des Polarisators allein die Intensität in den vier Feldern der Quarzplatte gleich machen. Ist dieses erreicht, so muss, wie oben gezeigt, $U'$ mit $A$ zusammenfallen.

Entfernt man den vierfachen Quarz, so ergibt sich die Intensität $A$ des aus dem Analysator tretenden Lichtes, indem man in Gl. (4) $\delta = 0$ setzt:

$$A = a^2\left[\cos^2\frac{\Delta}{2} + e^2\sin^2\frac{\Delta}{2} + e\sin\Delta\right].$$

Verschiebt man den beweglichen Quarzkeil so, dass an einer durch ein Andreaskreuz fixirten Stelle im Compensator der dunkle Streifen liegt, so ist für diese Stelle:

$$e^2\sin^2\frac{\Delta}{2} + e\sin\Delta\cos^2\frac{\Delta}{2} = 0,$$

also:

$$e = -\operatorname{ctg}\frac{\Delta}{2}.$$

Da nun $\Delta$ durch die Verschiebung des Quarzkeiles gemessen werden kann, so sind für die Bestimmung von $\gamma$ und $e$ zwei gesonderte Einstellungsobjecte gegeben.

Bestimmt man diese Grössen für dieselbe Quarzplatte in zwei verschiedenen Lagen, indem man diese Platte in ihrer Ebene dreht, so erhält man zwei Gleichungen:

$$q^2 = e^2\frac{\cos^2(\varphi+\gamma)}{\sin^2\varphi} + \frac{\sin^2(\varphi+\gamma)}{e^2\sin^2\varphi},$$

$$q^2 = e_1^2\frac{\cos^2(\varphi+\gamma_1)}{\sin^2\varphi} + \frac{\sin^2(\varphi+\gamma_1)}{e_1^2\sin^2\varphi},$$

welche zur Bestimmung von $q^2$ und $\operatorname{ctg}\varphi$ genügen. Nur in dem Falle genügen sie nicht, wenn:

$$e^2\cos^2\gamma + \frac{1}{e^2}\sin^2\gamma = e_1^2\cos^2\gamma_1 + \frac{1}{e_1^2}\sin^2\gamma_1,$$

$$\left(e^2 - \frac{1}{e^2}\right)\sin 2\gamma = \left(e_1^2 - \frac{1}{e_1^2}\right)\sin 2\gamma_1,$$

$$e^2\sin^2\gamma + \frac{1}{e^2}\cos^2\gamma = e_1^2\sin^2\gamma_1 + \frac{1}{e_1^2}\cos^2\gamma_1$$

ist. Durch Subtraction der ersten und dritten Gleichung erhält man:

$$\left(e^2 - \frac{1}{e^2}\right)\cos 2\gamma = \left(e_1^2 - \frac{1}{e_1^2}\right)\cos 2\gamma_1.$$

Dividirt man diese Gleichung in die zweite der obigen Bedingungsgleichungen, so ergibt sich:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \operatorname{tg} 2\gamma_1.$$

In der angeführten Arbeit p. 435 ist aber gezeigt[1]), dass dies im allgemeinen nur eintreten kann, wenn die Platte in ihrer Ebene um ein Vielfaches von $\pi/2$ gedreht ist. Man kann also durch Drehung der Platte in ihrer Ebene sich eine Reihe von Gleichungen zur Bestimmung der Grössen $q^2$ und $\operatorname{ctg}\varphi$ verschaffen und daraus dann nach (1) $k_2$ und $l-r$ bestimmen.

An derselben Stelle ist gezeigt, dass, wenn sich für eine Stellung der Platte die Werthe $\gamma$ und $e$ ergeben, dann auch das Werthepaar $\gamma' = \gamma + \pi/2$ und $e' = -1/e$ für dieselbe Stellung sich ergeben muss.

Die Beobachtungen wurden mit einem von R. Fuess construirten Spectrometer angestellt, auf dessen Theilkreis mit Hülfe der Nonien halbe Minuten abgelesen werden konnten. In dem vorderen Brennpunkte der Collimatorlinse befindet sich ein Diaphragma mit einem rechtwinkligen Fadenkreuz $F_1$, und hinter der Linse ist ein Polarisationsprisma $P$ mit geraden Endflächen angebracht; die Drehungen desselben können an einem Theilkreise bis auf ganze Minuten abgelesen werden. Zwischen Objectiv- und Ocularlinse des Beobachtungsfernrohres befindet sich ein Babinet'scher Compensator $C$, über dessen feste Platte ein Andreaskreuz $F_2$ gespannt ist; $F_2$ liegt in dem Brennpunkte der Objectivlinse. In dem Verbindungsstück zwischen $C$ und der Ocularlinse ist eine seitlich leicht verschiebbare Hülse angebracht, welche eine vierfache Quarzplatte $Q$ von 2,08 mm Dicke[2]) enthält, bei welcher die Grenzflächen der einzelnen Theile 45° mit der Verticallinie bilden. Mit $Q$ verbunden ist eine Linse, welche bewirkt, dass man nach dem Einschalten der Hülse die Quarzplatte deutlich sieht, wenn man vorher $F_2$ deutlich

---

1) An dieser Stelle ist durch Versehen eine falsche Formel angeführt. Es muss Z. 11 v. u. heissen:

$$\operatorname{tg} 2\gamma' = -\frac{\sin 2\varphi + q^2 \sin^2\varphi \sin 4\alpha}{\cos 2\varphi - q^2 \sin^2\varphi \cos 4\alpha}.$$

2) Da für die Linie $D$ die Drehung der Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, ca. 21,7° beträgt, so ist sie für obige Platte ca. 45°. Also ist $\cos 2\delta$ nahezu gleich Null.

gesehen hat. Hinter der Ocularlinse befindet sich ein mit einem Theilkreise, welcher Minuten abzulesen gestattet, versehener Analysator.

Die Anordnung der Versuche war folgende. Nachdem die Fernrohre ohne die Polarisationsprismen justirt waren, wurde $P$ hinzugefügt. Es zeigte sich, dass bei der Drehung von $P$ das Bild von $F_1$ um $F_2$ einen kleinen Kreis beschrieb. Der Durchmesser dieses Kreises wurde mittelst einer Mikrometerschraube gemessen, welche bei einer ganzen Umdrehung das Beobachtungsfernrohr um 13 Minuten verschob, und deren Trommel in 100 Theile getheilt war. Die Ablenkung des Bildes von $F_1$ betrug 1,80 Minuten, und zwar fand sie nach oben, resp. unten statt, wenn $P$ auf 101,5°, resp. 281,5°, nach der Seite, wenn $P$ auf 11,5°, resp. 191,5° stand. Kam es in der Folge bei einer Einstellung auf die richtige Höhe des Bildes von $F_1$ an, so wurde $P$ auf 11,5° gestellt. Sollte dagegen das Bild nicht nach der Seite abgelenkt sein, so wurde $P$ auf 101,5 gestellt.

Fügte man den Analysator hinzu, so zeigten sich im Compensator $C$ die farbigen Streifen. Um die Hauptschnitte von $C$ zu bestimmen, wurden $A$ und $P$ abwechselnd solange gedreht, bis das ganze Gesichtsfeld dunkel war. Dieses kann nur eintreten, wenn die Polarisationsebenen von $A$ und $P$ je einem Hauptschnitt von $C$ parallel sind, und wenn in $C$ selbst die Hauptschnitte der beiden Quarzkeile zusammenfallen. Das letztere konnte durch eine im Compensator angebrachte Schraube bewirkt werden, durch welche der bewegliche Quarzkeil in seiner Ebene gedreht wird. An dem Compensator war auch der feste Quarzkeil in seiner Ebene drehbar. Da er aber mit dem Andreaskreuz fest verbunden ist, so wurde diese Drehung nicht benutzt. Durch dieselbe ist es indessen ermöglicht, die Hauptschnitte von $C$ parallel und senkrecht zur Drehungsaxe des Spectrometers zu stellen.

Als Mittel aus je vier Beobachtungen in den acht möglichen verschiedenen Stellungen von $P$ und $A$ zu einander wurde gefunden, dass die Polarisationsebene von $P$ und $A$ senkrecht zu einander und parallel zu den Hauptschnitten

von $C$ sind, wenn z. B. $P$ auf 157,65° und $A$ auf 83,1° steht. Darauf wurde $A$ auf 38,1° gestellt und in dieser Lage während der ganzen Dauer der Beobachtungen belassen.

Am Anfang jeder Beobachtungsreihe wurde die optische Axe des Beobachtungsfernrohres parallel der des Collimators gestellt und seine Stellung abgelesen, dann wurde die zu beobachtende Quarzplatte auf der drehbaren Axe des Spectrometers befestigt, sodass ihre Normale ungefähr einen Winkel von 45° mit der Collimatoraxe bildete, und ihre Ebene nahezu parallel der Drehungsaxe war. Nun wurde das Beobachtungsfernrohr soweit seitwärts gedreht, dass das an der Quarzplatte gespiegelte Bild von $F_1$ gesehen werden konnte; durch Justiren der Platte konnte dasselbe in die richtige Höhe gebracht werden ($P$ stand dabei auf 11,5°). Durch Drehen des Fernrohres wurde dann der Mittelpunkt von $F_2$ auf den verticalen Faden von $F_1$ gebracht ($P$ stand hierbei auf 101,5°). Diese Stellung des Fernrohres wurde abgelesen. Nachdem man so den Winkel $R$ bestimmt hatte, um welchen das Fernrohr gedreht war, wurde letzteres in seine ursprüngliche Lage zurückgeführt und die Axe, welche die Quarzplatte trägt, um den Winkel $90° - R/2$ gedreht, sodass dann die Quarzplatte senkrecht zur Axe des Collimators und des Fernrohres stand. Darauf wurden die am Compensator befindlichen Schieber so weit vorgeschoben, dass nur ein schmaler Spalt hell blieb, in dessen Mitte sich $F_2$ befand, und an Stelle der bis dahin benutzten Petroleumlampe eine Kochsalzflamme gesetzt.

Nach der Einschaltung des vierfachen Quarzes $Q$ wurde dann der Polarisator $P$ so eingestellt, dass die vier Theile von $Q$ gleich hell erschienen. Es war dieses bei zwei zu einander senkrechten Stellungen von $P$ der Fall, bei $g^0$ und $g^0 + 90°$. Wenn zu $g^0$ das Axenverhältniss $e = \operatorname{tg} n$ gehört, so gehört zu $g^0 + 90°$ das Axenverhältniss $-1/e = -\operatorname{ctg} n = \operatorname{tg}(n + 90°)$. Es müssen also auch die beiden Stellungen des Compensators, welche bei jenen Lagen von $P$ nach Entfernung von $Q$ den schwarzen Streifen in die Mitte des Spaltes bringen, zwei Werthe von $\Delta$ geben, die sich um 180° unterscheiden. Stellte man also mit $P$ auf $g^0$ den Streifen

in die Mitte des Spaltes, und drehte dann nach Einschaltung von $Q$ den Polarisator um 90°, so musste nach Entfernung von $Q$ der Quarzkeil in $C$ um eine Strecke verschoben werden, welche einer Phasendifferenz von 180° entspricht. Hierauf wurde wieder $Q$ eingeschaltet, $P$ eingestellt, $Q$ entfernt, $C$ eingestellt u. s. w. So wurden die Beobachtungen immer bei vier verschiedenen Stellungen des Polarisators gemacht. Die einzelnen Einstellungen wurden in jedem Falle viermal wiederholt und das Mittel aus diesen Beobachtungen genommen. Die Abweichungen der einzelnen Ablesungen bei $P$ betrugen selten 15 Minuten, erreichten aber nie die Grösse von 30 Minuten.

Um diejenigen Stellungen des Compensators zu ermitteln, welche als Werthe für $\Delta$ die ganzen Vielfachen von 180° gaben, wurde zum Schlusse jeder Beobachtungsreihe die Quarzplatte von der Spectrometeraxe entfernt, $P$ auf 112,65°, resp. 202,65° gestellt, und die dunklen Streifen an verschiedenen Stellen von $C$ in die Mitte des Spaltes gebracht. Diese Ermittelung fand am Schlusse jeder Beobachtungsreihe statt, weil die Stellung des Spaltes etwas variirte.

Als Beispiel soll hier die erste Beobachtungsreihe, die überhaupt gemacht wurde, angeführt werden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Stellung von $P$ | 316,5° | 46,75° | 137,1° | 227,0° |
| | 6,5 | 7,0 | 7,0 | 6,6 |
| | 7,1 | 6,5 | 6,9 | 6,9 |
| | 6,5 | 6,9 | 7,0 | 6,8 |
| Mittel | 316,65° | 46,8° | 137,0° | 226,8° |
| Stellung von $C$ | 40,38° | 50,83° | 60,99° | 71,11° |
| | 57 | 93 | 1,01 | 00 |
| | 56 | 83 | 0,88 | 12 |
| | 46 | 83 | 0,89 | 00 |
| Mittel | 40,49° | 50,86° | 60,94° | 71,06° |

Ferner war:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta =$ | −360° | −180° | 0° | 180° | 360° |
| für $C$ auf | 30,33 | 40,37 | 50,58 | 60,68 | 70,78. |

Aus sämmtlichen Einstellungen ergab sich als Mittel, dass $\Delta$ um 360° wuchs, wenn die Mikrometerschraube an $C$ um 20,22 Umdrehungen gedreht wurde. Um $\Delta$ in Graden zu erhalten, muss man die Schraubenumgänge mit 360 : 20,22

= 1000:56 multipliciren. Es ergeben sich so als zusammengehörige Werthe:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $g^0$ | 316,65° | 46,8° | 137,0° | 226,8° |
| $\frac{\Delta}{2}$ | $0{,}12^0 \cdot \frac{1000}{112} - 90^0$ | $0{,}28^0 \cdot \frac{1000}{112}$ | $0{,}26^0 \cdot \frac{1000}{112} + 90^0$ | $0{,}28^0 \cdot \frac{1000}{112} + 180^0$. |

Es sollten eigentlich $g$ und $\Delta/2$ immer um 90° wachsen; folglich werden sich als Mittel folgende zusammengehörige Werthe ergeben:

$$g = 46{,}8^0, \quad \frac{\Delta}{2} = 0{,}24 \cdot \frac{1000}{112} = 2{,}1^0 \text{ oder } g = 136{,}8^0, \quad \frac{\Delta}{2} = 92{,}1^0.$$

Nun ist:

$$\gamma = 202{,}65^0 - g, \qquad e = \operatorname{tg} n = -\operatorname{ctg}\frac{\Delta}{2}, \qquad \text{also} \quad n = \frac{\Delta}{2} - 90^0.$$

Hieraus ergibt sich: $\gamma = 65{,}8^0$, $n = 2{,}1^0$.

Für jede Platte wurden auf solche Weise sechs Beobachtungsreihen in sechs verschiedenen Stellungen gemacht und dann aus den sechs Gleichungen:

$$(5) \quad \begin{cases} \sin^2 n \cos^2 n\, q^2 = (\sin^4 n \cos^2\gamma + \cos^4 n \sin^2\gamma) \operatorname{ctg}^2\varphi \\ \quad + \cos 2n \sin 2\gamma \operatorname{ctg}\varphi + \sin^4 n \sin^2\gamma + \cos^4 n \cos^2\gamma \end{cases}$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate $q^2$ und $\operatorname{ctg}\varphi$ berechnet. Wie hieraus $k_1$ $k_2$ und $l - r$ eindeutig bestimmt werden können, ist angegeben[1]):

Aus den Beobachtungen ergab sich:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Platte I | $\gamma$ | +65,8° | +64,4° | +66,1° | +65,7° | +64,6° | +64,9° |
| | $n$ | + 2,1 | + 7,2 | −10,7 | + 1,2 | + 8,0 | − 4,0 |
| Platte II | $\gamma$ | −15,9 | +90,5 | +29,7 | −19,4 | +90,7 | +30,4 |
| | $n$ | −24,7 | − 7,2 | +24,6 | −22,3 | − 8,7 | +25,8 |
| Platte III | $\gamma$ | − 0,1 | + 1,5 | + 1,3 | + 0,2 | + 1,3 | + 1,2 |
| | $n$ | −13,1 | − 2,4 | + 8,6 | − 6,9 | − 2,3 | + 8,7 |

Hieraus folgt:

| | Platte I | II | III |
|---|---|---|---|
| $q^2$ | 0,0455 | 4,243 | 35,09 |
| $\operatorname{ctg}\varphi$ | − 0,4542 | + 0,2306 | − 17,98 |
| $k_1$ | 1,286 | 4,350 | 11,93 |
| $k_2$ | 0,809 | 0,230 | 0,084 |
| $(l-r)/2$ | −66,05° | −95,75° | −378,5° |
| $D$ | 2,972 | 1,996 | 1,984 |
| $d$ | − 0,1235 | − 0,2665 | − 1,060 |
| $\Theta$ | 2,37° | 7,18° | 14,89° |

1) B. Hecht, l. c. p. 440—441.

$D$ bedeutet hierin die Dicke der Platten, die mit einem Sphärometer gemessen wurde; $d$ ist gleich $(l-r)/2\pi D$, also gleich dem Gangunterschied, den eine Platte von 1 mm Dicke hervorrufen würde. $\Theta$ ist der Winkel der optischen Axe gegen die Normale der Platten.

Die zum Vergleich herangezogenen Theorien ergeben sämmtlich:

$$k_2 = \sqrt{h^2+1} - h = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\psi, \quad d^2 = p^2 \sin^4\Theta \frac{1+h^2}{h^2} = p^2 \frac{\sin^4\Theta}{\cos^2\psi},$$

worin $p$ und $h = \operatorname{ctg}\psi$ folgende Werthe haben:

| | $p$ | $h = \operatorname{ctg}\psi$ |
|---|---|---|
| Cauchy[1]) v. Lang I[2]) | $\frac{n}{n'}\frac{1}{\lambda}(n'-n) = 15{,}44$ | $\frac{p}{d_0}\operatorname{tg}^2\Theta$ |
| Lommel[3]) | $\frac{n^2-1}{n'^2-1}\cdot\frac{n'^2-n^2}{2n\lambda} = 15{,}27$ | $\frac{p}{d_0}\operatorname{tg}\Theta\sin\Theta$ |
| Ketteler[4]) | $\frac{n'^2-n^2}{2n\lambda} = 15{,}58$ | |
| v. Lang II[5]) Voigt[6]) | $\frac{n}{n'}\frac{n'^2-n^2}{2n'\lambda} = 15{,}40$ | $\frac{p}{d_0}\sin^2\Theta.$ |

Zur Berechnung der numerischen Werthe von $p$ wurde $n' = 1{,}55338$, $n = 1{,}54423$ und $\lambda = 0{,}000\,589$ gesetzt. Führt man noch $d_0 = 0{,}1207$ ein, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe:

| Platte | | Cauchy u. v. Lang I | Lommel | Ketteler | v. Lang II u. Voigt | beob. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | $-d$ | 0,1234 | 0,1233 | 0,1235 | 0,1235 | 0,1235 |
| | $k_2$ | 0,805 | 0,807 | 0,803 | 0,805 | 0,809 |
| II | $-d$ | 0,2689 | 0,2665 | 0,2713 | 0,2691 | 0,2665 |
| | $k_2$ | 0,233 | 0,235 | 0,233 | 0,237 | 0,230 |
| III | $-d$ | 1,026 | 1,014 | 1,035 | 1,024 | 1,060 |
| | $k_2$ | 0,055 | 0,056 | 0,057 | 0,059 | 0,084 |

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **30.** p. 68. 1850.
2) v. Lang, Pogg. Ann. **119.** p. 85. 1863.
3) Lommel, Wied. Ann. **15.** p. 389. 1881.
4) Ketteler, Theoretische Optik. p. 419—421. 1885.
5) v. Lang, Pogg. Ann. Ergbd. **8.** p. 622. 1878.
6) Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 899. 1883, gibt nur das Axenververhältniss.

Die Beobachtungen ergeben also Resultate, die mit allen Theorien annähernd übereinstimmen. Nur bei Platte III sind die Abweichungen grösser, und zwar wohl deshalb, weil bei ihr $\gamma$ und $n$ immer sehr klein sind. Dadurch werden auch die Coëfficienten der Gl. (5) sehr klein, und die Beobachtungsfehler haben einen grösseren Einfluss, sodass die Schlussresultate ungenauer werden.

Eine Entscheidung zwischen einzelnen Gruppen von Theorien herbeizuführen, ist indessen mit den vorhandenen Hülfsmitteln noch nicht möglich gewesen. Der Grund hierfür ist wohl auch darin zu suchen, dass der Zusammenhang der beobachtbaren Grössen, für welche ja bei der angewendeten Methode zwei gesonderte Einstellungsobjecte vorhanden sind, mit den gesuchten Grössen kein directer, sondern durch mehrere Gleichungen vermittelt ist. Theilweise mögen die Ungenauigkeiten auch durch die Depolarisation, welche durch die Linsen des Fernrohres hervorgerufen wird, verursacht werden.

Min. Inst. der Univ. in Königsberg i./Pr.

---

## V. *Constanz des Refractionsvermögens; von E. Ketteler.*

Man hat bisher die Abhängigkeit der Brechungsindices ($n$) fester und flüssiger Medien von der Temperatur ($t$) in ähnlicher Weise wie die des Volumens ($v$) und der Dichte ($d$) empirisch durch eine nach Potenzen der Temperatur fortschreitende Reihe darzustellen gesucht. So brauchen Jamin[1]), Rühlmann[2]), Lorenz[3]) und andere die Formen:

$$n = a - bt - ct^2 \ldots.$$
$$d = \alpha - \beta t - \gamma t^2 \ldots.,$$

1) Jamin, Compt. rend. **43**. p. 1191. 1856.
2) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**. p. 1 u. 177. 1867.
3) Lorenz, Wied. Ann. **11**. p. 78. 1880.

während nach Wüllner[1]) für geringe Temperaturintervalle von 10—20° schon die die quadratischen Potenzen enthaltenden Glieder ausser Acht gelassen werden dürfen.

In analoger Weise haben Mascart[2]), ich selbst[3]) und neuerlich Chappuis und Rivière[4]) die Brechungsindices ($n$) der Gase und Dämpfe mittelst der Beziehung:

$$n - 1 = Ap(1 + Bp)$$

als Function des Druckes ($p$) dargestellt, und hat sich hierin $B$ als eine zwar kleine, aber doch unentbehrliche Constante herausgestellt. Aehnliche Versuche von Jamin und Quincke[5]) an Flüssigkeiten halten sich innerhalb engerer Grenzen.

Wenn es sich dagegen allgemeiner um den Zusammenhang zwischen Brechungsverhältniss und Dichtigkeit handelt, pflegt man sonderbarer Weise in Experimentalarbeiten von der verwickelten Reihenform ganz abzusehen, nimmt vielmehr a priori eine möglichst einfache Beziehung zwischen beiden als nothwendig an. Dieselbe wird dann bezeichnet als der Satz von der Constanz des Brechungsvermögens, und man definirt letzteres in neuerer Zeit durch einen der Ausdrücke:

$$\frac{n^2-1}{d}, \quad \frac{n-1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}.$$

Während der erstere, von der Emanationstheorie übernommene, sich schon bald als nicht stichhaltig erwies und durch den zweiten — dessen nachträgliche Legitimisirung von De Klercker[6]), Christiansen[7]) u. a. versucht ist, ersetzt wurde, wird in neuester Zeit die dritte Form bevorzugt.

Dieselbe ist zunächst von L. Lorenz[8]) unter Zuhülfenahme anziehender Kräfte zwischen Molecülen und Aethertheilchen theoretisch entwickelt und später von H. A. Lorentz[9]) als mit den Principien der electromagnetischen Licht-

1) Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 1. 1868.
2) Mascart, Compt. rend. **78.** p. 617 u. 679. 1874.
3) Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig 1885. p. 481.
4) Chappuis u. Rivière, Compt. rend. **103.** p. 37. 1886.
5) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 401. 1883.
6) De Klercker, Dispersion prismatique. Stockholm 1882.
7) Christiansen, Wied. Ann. **23.** p. 298. 1884.
8) L. Lorenz, Pogg. Ann. **121.** p. 593. 1864 u. Wied. Ann. **11.** p. 70. 1880.
9) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 641. 1880.

theorie in Uebereinstimmung stehend dargethan worden. Seitdem ist dieses neue Brechungsvermögen von einer Reihe von Physikern und Chemikern acceptirt worden. Dahin gehören Schrauf[1]), der frühere Vertreter des Newton'schen Brechungsvermögens, Landolt[2]) und Brühl[3]) in ihren Arbeiten über die Refractionsäquivalente, ferner Prytz[4]), Exner und andere.

Sehen wir uns jetzt die experimentellen Beweise an, die sich für den oben erörterten Begriff eines Brechungsvermögens müssen ausführen lassen, so werden dieselben auf eine dreifache Form hinauskommen.

Erstens muss bei Gasen direct gezeigt werden können, dass die Aenderungen des Brechungsindex und der Dichtigkeit in einem linearen Zusammenhange zu einander stehen.

Zweitens müssen bei flüssigen Medien die beobachteten Temperaturcoëfficienten, resp. Elasticitätscoëfficienten theoretisch berechnet werden können.

Drittens endlich muss sich das Brechungsvermögen beim Uebergang vom flüssigen Aggregatzustand in den gasförmigen als constant nachweisen lassen.

Was den ersten Punkt betrifft, so haben in der That Chappuis und Rivière für Gase, für welche freilich wegen der Kleinheit des Ueberschusses des Brechungsindex über die Einheit die oben stehenden Formen bezw. mit den folgenden:

$$\frac{2(n-1)}{d}, \quad \frac{n-1}{d}, \quad \frac{2(n-1)}{3}\frac{1}{d}$$

zu identificiren sind, deren wirkliche Constanz dargethan. Es handelte sich insbesondere um Kohlensäure, welche bei der constanten Temperatur von 21° bis zu 19 Atmosphären comprimirt wurde. Während man aus den Versuchen selbst die Constanten $A$ und $B$ des zusammengesetzten Ausdrucks auf vorstehender Seite ableitete, wurde die zugehörige Dichte mit-

1) Schrauf, Wied. Ann. **28.** p. 433. 1886.

2) Landolt, Sitzungsber. der Berl. Acad. 1882. p. 64 u. Lieb. Ann. **218.** p. 75. 1882.

3) Brühl, Lieb. Ann. **235.** p. 1. 1886.

4) Prytz, Wied. Ann. **11.** p. 104. 1880.

telst der von Clausius[1]) für Kohlensäure gegebenen Daten berechnet. Man fand dieselbe von der Form:

$$d = Cp(1 + Bp),$$

und da die hierin vorkommende Constante $B$ sich mit der aus den optischen Messungen ergebenden als identisch erwies, so fällt sonach bei Bildung des Quotienten $(n - 1)/d$ die ganze Klammer heraus, und dieser letztere wird streng constant.

Die Abnahme andererseits, welche die Brechungsindices flüssiger Medien pro Grad Temperaturerhöhung erfahren, ist von Hrn. H. A. Lorentz[2]) mittelst des neuen Brechungsvermögens berechnet worden. Derselbe benutzte dazu die Resultate der oben erwähnten Arbeit Wüllner's, welche sich zwar nur auf ein Temperaturintervall von wenig mehr als 10° bezieht, innerhalb desselben aber die grösste Zuverlässigkeit beanspruchen dürfte. Das Ergebniss einiger dieser Rechnungen (für die rothe Wasserstofflinie) enthält die folgende Zusammenstellung.

| | Abnahme für 1° C. beobachtet | Abnahme für 1° C. berechnet | $\delta$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| Glycerin . . . . . | 0,000 265 | 0,000 267 | − 2 | 2,076 |
| 1 Alkohol, 2 Glycerin . | 0,000 305 | 0,000 330 | − 25 | 3,246 |
| Alkohol . . . . . | 0,000 389 | 0,000 429 | − 40 | 4,163 |
| Schwefelkohlenstoff . . | 0,000 780 | 0,000 920 | −140 | 4,274 |

Wie aus der Columne der $\delta$ hervorgeht, ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wenig befriedigend. In etwas anderer Weise erhellt diese Thatsache auch aus der von mir hinzugefügten letzten Columne, welche die Zahl $x$ enthält, die in der allgemeineren Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + x}\frac{1}{d}$$

den beiden extremen Beobachtungen genügen würde. Während dieselbe allerdings für Glycerin nahe mit dem theoretischen Werthe 2 zusammenfällt, steigt sie für die weiteren Medien bis auf den doppelten Betrag an. Um also die

1) Clausius, Wied. Ann. **9.** p. 337. 1880 und **14.** p. 279, 692. 1881.
2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 660. 1880.

Wüllner'schen Messungen einigermassen mit dem Lorenz-Lorentz'schen Ausdruck in Einklang zu bringen, dazu wird es gewisser Zusatzglieder bedürfen.[1])

Die weiteren Erörterungen knüpfe ich an eine Formel, welche gleichzeitig auch das Newton'sche Brechungsvermögen berücksichtigen soll.

Ich gehe aus von dem an anderem Orte[2]) von mir begründeten Ausdruck:

$$\text{(I)} \qquad \frac{n^2-1}{d}(1-\beta d) = C,$$

bei dessen Ableitung angenommen ist, dass entweder die ponderable Masse Aether verdränge, oder dass sich die in Betracht kommenden Molecularfunctionen linear mit der Dichte ändern, oder dass beides zugleich der Fall sei. $\beta$ und $C$ sind alsdann für dieselbe Farbe constant, und wird $\beta$ überhaupt von der Schwingungsdauer unabhängig sein.

Schreibt man diese Gleichung:

$$\text{(1)} \qquad \frac{n^2-1}{d} = \frac{C}{1-\beta d},$$

so lässt sie sich auch auf die Form bringen:

$$\text{(2)} \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \frac{{}^1/_3\, C}{1+({}^1/_3\, C-\beta)\, d}.$$

Es genügt also, $C$ und $\beta$ aus zwei bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen von $n$ und $d$ zu berechnen, um aus der Grösse der Coëfficienten $\beta$, resp. $({}^1/_3\, C-\beta)$ auf den Grad der Mangelhaftigkeit der Newton'schen, resp. Lorenz'schen Annahme schliessen zu können.

Der folgenden Tab. I sind wieder die Wüllner'schen Daten (für rothes Licht) zu Grunde gelegt.

Die Tabelle lehrt, dass der Coëfficient $({}^1/_3\, C-\beta)$ nur in zwei Fällen (Glycerin und 1 Alkohol, 4 Glycerin) klein genug ist, um vernachlässigt werden zu können, während er allerdings durchweg kleiner ist als $\beta$. In zwei Fällen (Chlorzinklösung und 1 Wasser, 4 Chlorzinklösung) hat dagegen $\beta$ den

1) Auch den oben citirten Druckversuchen Quincke's entsprach derselbe weniger gut als der empirische $(n-1)/d$.

2) Ketteler, Theor. Optik, gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip. Braunschweig 1885. p. 103—109.

kleineren Werth. Bezüglich der mitgetheilten Zahlen ist freilich zu bemerken, dass dieselben wegen der grossen Nähe der Grenzbeobachtungen schon bei geringfügiger Aenderung der zur Berechnung dienenden Indices beträchtliche relative Verschiebungen erfahren. Gibt man überhaupt die Richtigkeit der angewandten Formel zu, so dürften die Werthe von $C$ und $\beta$ nur etwa auf fünf Einheiten der dritten Stelle sicher sein.

Tabelle I.

| | $C$ | $\beta$ | $\frac{1}{2}C$ | $\frac{1}{2}C - \beta$ |
|---|---|---|---|---|
| Glycerin | 0,661 | 0,216 | 0,220 | +0,005 |
| 1 Wasser; 3,7 Glycerin | 0,640 | 0,224 | 0,213 | −0,010 |
| 1 „ 1 „ | 0,595 | 0,258 | 0,198 | −0,060 |
| 1 „ 0,5 „ | 0,572 | 0,278 | 0,191 | −0,086 |
| 1 Alkohol; 4 „ | 0,699 | 0,229 | 0,233 | +0,004 |
| 1 „ 2 „ | 0,777 | 0,183 | 0,259 | +0,076 |
| 1 „ 0,998 „ | 0,795 | 0,202 | 0,265 | +0,063 |
| 1 „ 0,4997 „ | 0,839 | 0,189 | 0,279 | +0,090 |
| Alkohol | 0,918 | 0,178 | 0,306 | +0,128 |
| Gesättigte Chlorzinklösung | 0,559 | 0,071 | 0,186 | +0,116 |
| 1 Wasser; 3,997 „ | 0,577 | 0,084 | 0,192 | +0,108 |
| 1 „ 1,996 „ | 0,569 | 0,116 | 0,190 | +0,073 |
| 1 „ 0,9998 „ | 0,571 | 0,145 | 0,190 | +0,045 |
| Schwefelkohlenstoff | 0,981 | 0,186 | 0,327 | +0,141 |
| 1 Alkohol; 3,995 „ | 0,975 | 0,177 | 0,325 | +0,147 |
| 1 „ 2,12836 „ | 0,968 | 0,174 | 0,323 | +0,149 |
| 1 „ 1,03111 „ | 0,953 | 0,175 | 0,318 | +0,143 |
| Wasser | | | | |
| Zwischen 10—30° | 0,450 | 0,420 | 0,150 | −0,270 |
| „ 15—25° | 0,458 | 0,408 | 0,153 | −0,255 |

Aus dieser Verschiebbarkeit erklären sich zum Theil auch die Unregelmässigkeiten, welche der Verlauf der Constanten für die untereinander stehenden Mischungen zeigt. Unter Benutzung der Mischungsformeln[1]):

$$C = \frac{p_1}{p_1 + p_2} C_1 + \frac{p_2}{p_1 + p_2} C_2,$$

$$\beta = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \beta_1 + \frac{p_2}{p_1 + p_2} \beta_2.$$

habe ich insbesondere die Mischungen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff einer Specialberechnung unterzogen. Nimmt man in der folgenden Tabelle II die für reinen Alkohol ($C_1$, $\beta_1$) und reinen Schwefelkohlenstoff ($C_2$, $\beta_2$) willkürlich

1) Ketteler, Theor. Optik, p. 108.

corrigirten Werthe als zulässig an, so ergeben sich für die einzelnen Mischungen die beigeschriebenen Werthe. Mittelst derselben lassen sich dann die Indices (etwa für 15°) zurückberechnen; den Vergleich zwischen ihnen und den beobachteten gibt die Columne $\delta$.

Tabelle II.

| | $C$ | $\beta$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff | 0,98042 | 0,18566 | 1,62237 | 1,62207 | +30 |
| 1 Alk.; 3,955 Schw. | 0,96904 | 0,18220 | 1,54110 | 1,54164 | −54 |
| 1 „ 2,12836 „ | 0,96239 | 0,18017 | 1,50309 | 1,50400 | −91 |
| 1 „ 1,0311 „ | 0,95265 | 0,17721 | 1,45729 | 1,45827 | −98 |
| Alkohol | 0,92402 | 0,16850 | 1,36260 | 1,36200 | +60 |

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung keineswegs befriedigend.

Wenden wir uns weiter zum Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand, so hält Hr. L. Lorenz die Constanz seines Brechungsvermögens gerade hierbei für erwiesen. Er und Hr. Prytz zählen nicht weniger als siebzehn Stoffe auf, für welche dieselbe zutreffen soll.[1]) Freilich geben diese Physiker zu, dass die „Refractionsconstante“ bei allen mit fortschreitender Verdünnung eine kleine Vergrösserung erfährt, — am auffallendsten wieder bei Schwefelkohlenstoff.

Wenn Hr. Lorenz beispielsweise für 10°, 20° und für den dampfförmigen Zustand die (auf die Natriumlinie bezüglichen) Zahlen gibt:

| | 10° | 20° | Dampf |
|---|---|---|---|
| Aethylalkohol . . . | 0,28042 | 0,28066 | 0,2825 |
| Wasser . . . . . | 0,20615 | 0,20608 | 0,2068 |
| Schwefelkohlenstoff . | 0,28052 | 0,28086 | 0,2898 |

so haben die obigen Rechnungen wohl zur Genüge dargethan, dass die anscheinend so kleinen Differenzen zwischen den beiden ersten Columnen in Wirklichkeit mit den Versuchen in Widerspruch stehen.

Statt also aus vorstehenden Zahlen etwa den Mittelwerth zu bilden, erscheint es angemessener, die für den Gas-

1) L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 100. 1880. K. Prytz, Wied. Ann. **11.** p. 118. 1880.

zustand experimentell gegebene Constante ($^1/_3 C$) mit einer Beobachtung des Flüssigkeitszustandes zu combiniren, um so nach Gleichungen (1) oder (2) die zweite Constante $\beta$ zu berechnen. Man erhielt so:

Tabelle III.

| | $\frac{1}{3}C$ | $\beta$ | $\frac{1}{3}C-\beta$ |
|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . | 0,2825 | 0,2742 | +0,0083 |
| Wasser . . . . | 0,2068 | 0,2031 | +0,0037 |
| Schwefelkohlenstoff | 0,2898 | 0,2645 | +0,0254 |
| Schwefl. Säure . . | 0,1596 | 0,1273 | +0,0323 |

Die auf die schweflichte Säure bezüglichen Daten sind meinen eigenen Beobachtungen[1]) entnommen.

Vergleicht man jetzt die Tabellen I und III, so sieht man, dass sämmtliche Coëfficienten völlig neue, unter einander unvergleichbare Werthe angenommen haben. Daraus ergibt sich denn mit Nothwendigkeit der Schluss, dass auch die Formeln (1), resp. (2) nicht ausreichen, sondern noch weiterer Zusatzglieder bedürfen.

Die Art und Weise, wie diese Vervollständigung zu geschehen habe, bleibt freilich einstweilen, solange darüber theoretische Anhaltspunkte fehlen, mit grosser Unsicherheit verknüpft. Die erste Annahme, die sich hier bietet, ist wohl die, versuchsweise Gleichung (I), unter Aufnahme eines dem Quadrate der Dichtigkeit proportionalen Gliedes, durch die folgende:

$$\text{(II)} \qquad \frac{n^2-1}{d}(1-\beta d-\gamma d^2)=C$$

zu ersetzen und hierin bei Anwendung des dem Gaszustand zukommenden $C$ die beiden Constanten $\beta$ und $\gamma$ mittelst zweier bei verschiedenen Temperaturen gemachten Flüssigkeitsbeobachtungen zu berechnen. In dieser Weise ist die folgende Tab. IV entstanden, deren Ausgangszahlen (für Natriumlicht) sämmtlich der Arbeit von Lorenz entnommen sind:

1) Ketteler, Theor. Optik. p. 482.

Tabelle IV.

| | Temp.-Intervall | $C$ | $\beta$ | $\gamma$ | $^1/_3 C-\beta$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff | 5—25 | 0,8696 | +0,3433 | −0,0703 | −0,0535 | 0,2899 |
| Alkohol . . . . | 15—25 | 0,8475 | +0,5205 | −0,2316 | −0,2380 | 0,2825 |
| Wasser . . . . | 10—30 | 0,6204 | −0,1815 | +0,3811 | +0,3883 | 0,2068 |
| Chloroform . . . | 10—20 | 0,5388 | +0,1967 | −0,0128 | −0,0171 | 0,1796 |
| Aethyljodid . . . | 10—20 | 0,4713 | +0,1662 | −0,0070 | −0,0090 | 0,1571 |

Man sieht aus der Tabelle, dass $\beta$ und $\gamma$ stets entgegengesetztes Vorzeichen haben, und dass speciell für Wasser $\beta$ und $(^1/_3 C-\beta)$ das Vorzeichen der Tab. I gewechselt haben. Während $\gamma$ nur für die beiden letzten Substanzen einigermassen klein ist, für die drei ersteren dagegen beträchtliche Werthe hat, ist die Differenz von $\gamma$ und $(^1/_3 C-\beta)$, wie ja nach den Lorenz'schen Zahlen auf p. 291 zu erwarten war, zwar überall klein, doch darum nicht minder wichtig.

Damit erscheint die weitere Behandlung des uns beschäftigenden Problems in Rücksicht auf die Mangelhaftigkeit des verwendbaren Beobachtungsmaterials im allgemeinen vorläufig abgeschlossen. Glücklicher Weise gibt es indes eine Substanz, das Wasser, welches wohl namentlich infolge seiner bekannten Anomalien die Aufmerksamkeit auf sich lenkte, und welches zwischen beträchtlich entfernten Temperaturgrenzen nach verschiedenen Methoden untersucht ist. Halten wir uns hier an die Arbeit Rühlmann's[1]) als an diejenige, die uns für den vorgesteckten Zweck am werthvollsten scheint. In der folgenden Tab. V enthält die erste Columne die Temperatur $t$, die zweite nach Matthiessen[2]) die entsprechenden Volumen $v$ des Wassers und die dritte die von Rühlmann gemessenen Brechungsindices für Natriumlicht. Diese letzteren, zunächst nach der prismatischen Methode gewonnen, sind bereits mittelst einer empirischen Ausgleichungsformel von ihren zufälligen Unstetigkeiten befreit. Nach Rühlmann dürften die Indices für niedere Temperaturen bis auf wenige Einheiten der fünften und für

1) Rühlmann, Pogg. Ann. **132.** p. 186. 1867.
2) Matthiessen, Pogg. Ann. **128.** p. 534. 1866.

höhere bis auf etwa 1 — 2 Einheiten der vierten Decimale sicher sein.

Tabelle V.

| $t$ | $v$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta$ | $t$ | $v$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 000 | 1,33374 | 1,33351 | +23 | 40° | 1,00761 | 1,32901 | 1,32901 | 0 |
| 4 | 0,999 877 | 1,33369 | 1,33359 | +10 | 50 | 1,01185 | 1,32662 | 1,32669 | − 7 |
| 8 | 1,000 000 | 1,33354 | 1,33351 | + 3 | 60 | 1,01684 | 1,32397 | 1,32413 | −16 |
| 10 | 1,000 15 | 1,33342 | 1,33342 | 0 | 70 | 1,02253 | 1,32121 | 1,32136 | −15 |
| 20 | 1,001 69 | 1,33250 | 1,33248 | + 2 | 80 | 1,02882 | 1,31853 | 1,31853 | 0 |
| 30 | 1,004 23 | 1,33101 | 1,33096 | + 5 | | | | | |

Die Differenz der extremen Volumina beträgt 0,0288, die der extremen Brechungsquotienten 0,0150.

Was weiter die Zahlen der vierten Columne betrifft, so habe ich dieselben im Anschluss an die obigen Formeln mittelst des verallgemeinerten Ausdruckes:

$$\text{(III)} \qquad \frac{n^2-1}{d}(1 - \beta d - \gamma d^2 - \delta d^3 - \varepsilon d^4 - \ldots) = C$$

berechnet, dabei aber unter Beschränkung auf die Dreizahl oder Vierzahl der von $d$ abhängigen Glieder der Klammer verschiedene Combinationen derselben geprüft. Als Resultat dieser ziemlich langwierigen Bemühungen hat sich etwa Folgendes ergeben:

1) Es sind mindestens drei solcher Glieder zur genäherten Darstellung der Beobachtungen erforderlich.

2) Unter Zugrundelegung der Daten für $t = 10$, 40, 80 haben die Combinationen von Gliedern mit $d$, $d^2$, $d^3$ oder mit $d$, $d^2$, $d^4$ insofern unbefriedigende Resultate gegeben, als die successiven Coëfficienten bei ihren alternirenden Vorzeichen unwahrscheinlich grosse Zahlenwerthe erhielten.

3) Bei Benutzung der nämlichen Beobachtungsdaten ergaben sich für folgende weitere Combinationen die numerischen Coëfficienten:

$$y = 1{,}5530\, d - 3{,}0487\, d^3 + 1{,}6986\, d^5,$$
$$y = 0{,}8491\, d - 1{,}9644\, d^4 + 1{,}3182\, d^6,$$
$$y = 1{,}2294\, d - 1{,}9433\, d^3 + 0{,}9168\, d^6,$$
$$y = 1{,}6125\, d^2 - 3{,}0669\, d^4 + 1{,}6573\, d^6,$$
$$y = 0{,}4626\, d - 0{,}6245\, d^4 + 0{,}3649\, d^8,$$

worin abkürzungsweise gesetzt ist:

$$y = 1 - \frac{Cd}{n^2 - 1},$$

und $C$ nach wie vor den Lorenz'schen Werth 0,62035 des Dampfzustandes bedeutet.

4) Berechnet man mittelst einer der vier ersten dieser Formen die Brechungsindices aus den reciproken Matthiesen'schen Volumen, so erhält man für alle wesentlich gleiche Zahlen. Diese so berechneten Indices findet man in Columne 4 der Tabelle V und die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung in Columne $\delta$.

Eine ähnliche Benutzung der letzten der vorstehenden Formen liefert im allgemeinen etwas grössere Abweichungen; dieselbe ist bereits streng genommen eine durch Zuziehung von $t = 60$ gewonnene Ausgleichungsform.

Bleibt man bei den Zahlen der Columne 4 stehen, so sieht man, dass die Beobachtungsfehler für das weite Intervall von 8°—80° kaum überschritten sind, während sie allerdings für das Intervall von 0°—8° erheblich kleiner sind als die berechneten $\delta$. Der Grund dieses Verhaltens ist leicht einzusehen.

Während nämlich das Wasser thatsächlich die Anomalie zeigt, dass dem Dichtigkeitsmaximum bei 4° nicht auch zugleich ein maximaler Brechungsindex entspricht, dass folglich in der Nähe von 4° sich einer gegebenen Dichte zwei verschiedene Temperaturgrade und zwei verschieden grosse Brechungsverhältnisse zuordnen, ergibt die hier angewandte Formel für jedes $d$ nur einen einzigen Werth von $y$ und $n$. Ohne hier einen Erklärungsversuch der in Rede stehenden Anomalie wagen zu wollen, mag nur darauf hingewiesen werden, dass man wahrscheinlich einen ganz anderen Verlauf der Brechungsverhältnisse erhalten würde, wenn man die Dichtigkeitsänderungen durch Druck statt durch Abkühlung hervorrufen würde. Stehen also für die vorliegenden Beobachtungen die $n$ und $t$ in einem einfacheren Zusammenhang als die $n$ und $d$, und rührt die Anomalie ohne Zweifel daher, dass sich die oben als constant angenommenen Coëfficienten $\gamma$, $\delta$, ... in der Nähe des Uebergangspunktes vom

flüssigen in den festen Aggregatzustand mit der Temperatur stetig ändern, so sind diese Aenderungen doch immerhin nur klein. Auch wir werden uns daher üblicher Weise vorläufig damit begnügen dürfen, dass wir dem Wasser für höhere Temperaturen, etwa von $10^0$ ab, ein ähnliches Verhalten zuschreiben wie den übrigen Flüssigkeiten.

Sowie man schliesslich aus Tabelle V ersieht, dass die Aenderungen des Brechungsindex für $1^0$ mit Abnahme der Dichtigkeit fortwährend zunehmen, so gilt das nämliche bezüglich unserer Function $y$. Ueberblickt man in der That die folgende Zusammenstellung einiger zusammengehöriger Werthe von $t$ und $y$:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ = | $0^0$ | 4 | 10 | 40 | 60 | 80 |
| $y$ = | 0,2035 | 0,2033 | 0,2028 | 0,1965 | 0,1897 | 0,1835, |

so zeigt sich $y$ so wenig constant, dass damit alle älteren Annahmen und insbesondere die oben p. 286 formulirten Beziehungen als nur rohe Annäherungen an die Erfahrung betrachtet werden dürfen.

Bemerkenswerther Weise erscheint in allen unter 3) besprochenen Formen der Coëfficient $\beta$, welcher sich in Tabelle IV für Wasser, entgegen dem Verhalten der anderen Flüssigkeiten, als negativ herausgestellt hatte, nunmehr gleichfalls als positiv.[1])

Um auch noch die Dispersion des Wassers in Betracht

---

1) Aus theoretischen Gründen dürfte vielleicht bei späteren ähnlichen Untersuchungen statt des Ausdrucks III die folgende Form den Vorzug verdienen:

$$\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d) = C(1+\gamma d^p+\delta d^q+\ldots)$$

Als in der That nachträglich, d. h. nach Abschluss der Arbeit, die Rechnung probeweise unter der Annahme $p=3$, $q=6$ durchgeführt wurde, ergab sich:

$$\frac{n^2-1}{d} - C = 0{,}6659\,(n^2-1) - 0{,}6461\,d^3 + 0{,}2858\,d^6.$$

Ein Resultat, welches gegen die dritte der früheren Formen auf p. 294 erheblich kleinere Coëfficienten hat, und welches wohl noch günstiger ausgefallen wäre, wenn man statt der Temperaturen 10, 40, 80 etwa 20, 50, 80 benutzt hätte.

zu ziehen, so werde bemerkt, dass Rühlmann's Versuche sich auf homogenes Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht beziehen. Berechnet man für die verschiedenen Temperaturen den Quotienten der brechenden Kräfte $(n^2 - 1)$ für Gelb und Roth, resp. für Grün und Roth, so erhält man folgende Tabelle.

Tabelle VI.

| $t$ | $\frac{n_N^2-1}{n_L^2-1}$ | $\frac{n_T^2-1}{n_L^2-1}$ | $t$ | $\frac{n_N^2-1}{n_L^2-1}$ | $\frac{n_T^2-1}{n_L^2-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,00758 | 1,01428 | 60 | 1,00718 | 1,01370 |
| 10 | 1,00756 | 1,01424 | 70 | 1,00721 | 1,01439 |
| 20 | 1,00751 | 1,01406 | 80 | 1,00741 | 1,01569 * |
| 40 | 1,00737 | 1,01366 | | | |

Da die hier benutzten Indices selber schon das Resultat von Ausgleichsformeln sind, so zeigen die Quotienten keinen sprungweisen, sondern einen continuirlichen Verlauf mit anscheinendem Minimum bei etwa 60°. Nichtsdestoweniger betrachte ich in Rücksicht auf die Grösse der Beobachtungsfehler sämmtliche Zahlen der beiden letzten Verticalcolumnen (mit Abrechnung der mit einem Sternchen versehenen letzten, die offenbar in das ganze System nicht recht hineinpasst) als wesentlich gleich.[1])

Demnach haben wir — wenigstens für höhere Temperaturen — in Uebereinstimmung mit dem von mir experimentell gefundenen Dispersionsgesetz[2]) und unter Zuziehung des Gaszustandes für zwei verschiedene Farben 1 und 2 genähert:

IV. $$\frac{n_2^2 - 1}{n_1^2 - 1} = \frac{C_2}{C_1}.$$

Die Vergleichung dieser Relation mit Ausdruck III lehrt sodann, dass die dort vorkommenden Coëfficienten $\beta, \gamma, \delta \ldots$ von der Farbe jedenfalls nur sehr wenig abhängig sind. Ersetzen wir daher in demselben die brechenden Kräfte, resp.

1) Auch nach den auf Wasser bezüglichen Interferenzversuchen Lorenz' würde der Quotient $(n_N^2 - 1)/(n_L^2 - 1)$ oberhalb 25° constant sein, dagegen soll derselbe bei den niedrigen Temperaturen merkliche Verschiebungen erleiden.

2) Vgl. darüber sowie über die Versuche von Ketteler, Lorenz und Prytz in Ketteler, Theor. Optik. p. 103, 461 u. flg.

Indices $C$, $n$ irgend einer endlichen Wellenlänge durch die Grenzwerthe $C_\infty$, $n_\infty$ für eine unendlich grosse Wellenlänge, so gilt auch nahezu:

$$\text{III}_b. \qquad \frac{n_\infty{}^2 - 1}{d}(1 - \beta d^o - \gamma d^p - \ldots.) = C_\infty,$$

unter $o$, $p$, $q$ ... die empirischen Exponenten der unter 3) besprochenen Formen verstanden.

Selbstverständlich steht nichts im Wege, den Grenzwerth $n_\infty$ aus vier zusammengehörigen, möglichst weit in der Farbenscala voneinander abstehenden Dispersionsbeobachtungen mittelst einer der (für durchsichtige Medien) immer ausreichenden Näherungsformeln:

$$n^2 = -k\lambda^2 + n_\infty{}^2 + \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_m{}^2},$$

$$n^2 = -k\lambda^2 + n_\infty{}^2 + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4}$$

explicite zu berechnen, dagegen sind für diesen Zweck die sogenannten Cauchy'schen Formeln als ungenügend zurückzuweisen.[1]) Die in Rede stehende Ausrechnung von $n_\infty$ erscheint sogar stets geboten, wenn nicht die Abhängigkeit der Indices einer und derselben Substanz von der Dichtigkeit untersucht, sondern mehrere Substanzen von verschiedener Dispersivkraft, resp. Dispersionsconstanten $M$ und $\lambda_m$ in Bezug auf ihr Brechungsvermögen verglichen werden sollen.

Bezeichnen wir schliesslich den Coëfficienten $C_\infty$ als das auf den ideellen Gaszustand reducirte Brechungsvermögen, so erhebt sich die praktisch wichtige Frage, ob derselbe mittelst blosser Temperaturbeobachtungen aus dem flüssigen Zustand allein — unter Ignorirung des Gaszustandes — erschlossen werden könne. Ich glaube, dieselbe in Anbetracht der Misslichkeit einer so weitgehenden Extrapolation für jetzt entschieden verneinen zu dürfen. Da indes das reducirte Brechungsvermögen $C_\infty$ die Fundamentalgrösse der ganzen Lehre von den Refractionsäquivalenten ist, so bleibt wohl für alle Substanzen, welche sich nicht direct im gasförmigen Zustand untersuchen lassen, kein anderes Aus-

1) Vgl. Ketteler, Theor. Optik p. 541 u. 554 sowie den folgenden Aufsatz.

kunftsmittel übrig, als sich einstweilen mit dem Nothbehelf der Lorenz'schen Refractionsconstante oder eines ähnlich gebauten Ausdrucks zu begnügen. Darauf gebaute weitere Schlüsse sind also nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Die Fortführung dieser Arbeit unter Verwerthung eigener Versuche soll einer zweiten Mittheilung vorbehalten bleiben.

Bonn, im October 1886.

---

## VI. *Zur Handhabung der Dispersionsformeln; von E. Ketteler.*

In einem kürzlich von Hrn. J. W. Brühl[1]) veröffentlichten umfangreichen Aufsatze: „Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln", kommt derselbe (p. 288) zu dem Schlusse, „dass, ebensowenig wie irgend eine der aus den älteren, auch keine der aus den neueren Theorien abgeleiteten Formeln, deren Anwendbarbeit ebenfalls beschränkt ist, den wahren Ausdruck des in der Natur wirkenden Gesetzes der Dispersion darstellt. Alle sind sie bis zu einem bestimmten Grade anwendbar, und alle versagen, wenn man versucht, sie über eine gewisse Grenze auszudehnen".

Da die von mir vor kurzem publicirten ähnlichen Rechnungen[2]) zu gänzlich verschiedenen Folgerungen gelangen, so dürfte der zu Tage tretende schroffe Widerspruch wohl nur auf äussere Gründe zurückzuführen sein. Bekanntlich bestehen in der praktischen Dispersionslehre mehr als anderswo Unklarheiten und Missverständnisse, und wenn ich dieselben in meinen Auseinandersetzungen auf p. 554 meines Buches möglichst zu beseitigen gesucht habe, so ist das hiernach wohl nur erst theilweise gelungen.

Hr. Brühl beschränkt seine Untersuchung auf den idealen Grenzfall der „durchsichtigen" Medien, und er prüft

1) J. W. Brühl, Liebig's Annalen der Chemie **236**. p. 233–290. 1886.

2) Ketteler, Theoretische Optik, gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip. Braunschweig 1885. p. 510 u. flgde.

die Formeln von Cauchy, v. Helmholtz und mir an einer grossen Reihe von Substanzen mit starker und schwacher Dispersion.

Versteht man unter $\nu$ den Refractionscoëfficienten, unter $\alpha = (2\pi/\lambda)\varkappa$ den Absorptions- und unter $\varkappa$ den Extinctionscoëfficienten, und ist $\lambda$ die Wellenlänge, so lauten die von mir für beliebig zusammengesetzte absorbirende Medien aufgestellten Formeln folgendermassen[1]):

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \nu_\infty{}^2 = \sum \frac{M(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)^2 + g^2\lambda^2},$$

$$2\nu\varkappa = \sum \frac{Mg\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)^2 + g^2\lambda^2}.$$

Darin bedeutet noch $M$ die Dispersionsconstante, $\lambda_m$ die ungefähre Mitte des Absorptionsgebietes, $g$ die Reibungsconstante, und beziehen sich die Summenzeichen auf die Zahl der vorhandenen Absorptionsstrecken. $\nu_\infty$ endlich ist der Grenzwerth, dem sich $\nu$ für $\lambda = \infty$ nähert, und dem sich die Grenzwerthe $\varkappa_\infty = \alpha_\infty = 0$ zuordnen. Als anderen Extremfall für $\lambda = 0$ hat man: $\nu = \nu_0$, $\varkappa_0 = \alpha_0 = 0$ und sonach $\nu_\infty{}^2 - \nu_0{}^2 = \Sigma M$.

Beschränkt man die Formeln auf Medien, deren Absorption innerhalb des der Beobachtung zugänglichen Strahlungsgebietes gering ist, so ist nur die erste derselben heranzuziehen, und dürfen darin $g$ und $\varkappa$ vernachlässigt werden. Schreibt man diesen Medien überdies eine doppelte Lichtschwächung zu, eine im Ultraviolett ($\lambda_m = \lambda_m'$) und eine im Ultraroth ($\lambda_m''$), so ist $\lambda_m'$ gegen $\lambda$ relativ sehr klein und $\lambda_m''$ sehr gross. Eine kurze Entwickelung gibt dann:

$$\text{(I)} \quad \nu^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_m{}^2} = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m{}^2}{\lambda^2 - \lambda_m{}^2},$$

und ist hierin bei kleinem $k$ die neue Constante $a^2$ nur wenig von $\nu_\infty{}^2$ verschieden.

Der Vorzug des vorbeschriebenen Formelsystems besteht meines Erachtens wesentlich darin, dass dasselbe den einzelnen Absorptionscentren auf den Verlauf der Refractions- wie Extinctionscurve keine sozusagen in die Augen springende Fernewirkung zugesteht.

1) Ketteler, Theor. Optik. p. 112 u. 559.

Anders verhalten sich die Formeln Hrn. v. Helmholtz.'[1]) Wie insbesondere Hr. Wüllner[2]), an dessen Arbeit die Ausführungen Brühl's sich anschliessen, dargethan hat, führen die von Helmholtz erhaltenen beiden Bedingungsgleichungen der Integration:

$$\nu^2-\varkappa^2-1=-P\lambda^2+\frac{Q\lambda^4(\lambda^2-\lambda_m^2)}{(\lambda^2-\lambda_m^2)^2+g^2\lambda^2}, \qquad 2\nu\varkappa=\frac{Qg\lambda^5}{(\lambda^2-\lambda_m^2)^2+g^2\lambda^2},$$

bei Vergleichung mit der Erfahrung an durchsichtigen Medien stets zu der genäherten Gleichheit von $P$ und $Q$. In der experimentell geprüften Gleichung:

$$\text{(II)} \qquad \nu^2-1=(Q-P)\lambda^2+\frac{Q\lambda_m^2}{1-\frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}},$$

ist also das erste Glied der rechten Seite immer eine sehr kleine (bald positive, bald negative) Grösse. Nach der v. Helmholtz'schen Theorie gilt indes vorstehende Beziehung nur für $Q<P$ oder $Q=P$ und zwar von einer gewissen Entfernung vom (im Ultraviolett angenommenen) Absorptionsmaximum an bis zu einer gewissen endlich grossen Wellenlänge, sofern nämlich für $\lambda=\infty$ eventuell auch $\nu_\infty=\infty$ wird.[3]) Und da andererseits für $\lambda=0$ der untere

1) v. Helmholtz, Pogg. Ann. **154.** p. 582. 1874.

2) Wüllner, Wied. Ann. **17.** p. 580. 1882. Experimentalphysik, 4. Aufl. **2.** p. 119 u. 159.

3) Es war in meinem Buche (p. 71) die Absicht, die Differentialgleichungen Hrn. v. Helmholtz', welche bekanntlich für Aether- und Körpertheilchen die Form haben:

$$\mu\frac{d^2\xi}{dt^2}=\varepsilon^2\frac{d^2\xi}{dz^2}-b(x-\xi),$$

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-a^2x-\gamma^2\frac{dx}{dt}+b(x-\xi),$$

unter der offenbar möglichen doppelten Annahme $b=\pm\beta^2$ zu erörtern, doch ist durch ein Versehen nur der Fall $b=+\beta^2$ vollständig durchgeführt, während Hr. v. Helmholtz selbst von der Annahme $b=-\beta^2$ ausgeht. Im ersteren Falle folgt: $\nu_\infty=\infty$, $\alpha_\infty=0$, im zweiten haben (vgl. Pogg. Ann. **154.** p. 593) $\nu_\infty$ und $\alpha_\infty$ endliche Werthe. Doch ist zu bemerken, dass für die strenge Wüllner'sche Bedingung $P=Q$, identisch mit $a^2=0$, sich wie im Text erwähnt wurde, ebenfalls die Werthe ergeben: $\nu_\infty=\infty$, $\alpha_\infty=0$, ein endliches $g$ vorausgesetzt.

Grenzwerth $\nu_0 = 1$ wird, so gibt es beiderseits Fernewirkungen mit stark entwickelten Krümmungen.

Sofern übrigens der Autor die gegenwärtig meist zugestandene Gleichheit zwischen intermolecularem und äusserem Aether nicht unter die Voraussetzungen aufgenommen, sondern dahingestellt sein lässt, so ist in diesem Sinne $\nu^2$ $(= \varepsilon^2/\mu \,.\, 1/c^2)$ durch $\nu^2/\mathfrak{n}^2$ zu ersetzen, sodass kommen würde:

$$\nu^2 - \mathfrak{n}^2 = -k'\lambda^2 + \frac{R\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

oder auch: $$\nu^2 = -k'\lambda^2 + a'^2 + \frac{M'}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Für denjenigen also, welcher eine Verschiedenheit des inneren und des Weltäthers mit den Reflexions- und Aberrationserscheinungen für verträglich hält, führen sonach beide Theorien wenigstens für die in der Natur zugänglichen durchsichtigen Medien zu identischen Formeln.

Indes auch unabhängig von der erwähnten Vorstellung lässt sich, wie Hr. v. Helmholtz bereits selbst angedeutet, obige Gleichung (II) bei ihrer Anwendung auf Medien mit etwa zwei Absorptionsgebieten auf die Gestalt bringen:

$$\nu^2 - 1 = -(k' + k'')\lambda^2 + \frac{R'}{1 - \frac{\lambda'^2_m}{\lambda^2}} + \frac{R''}{1 - \frac{\lambda''^2_m}{\lambda^2}},$$

und hier genügt offenbar die Vernachlässigung der sehr klein gedachten Constanten $\lambda'_m$, um abermals auf die Formen (I) zu stossen.

Wenn wir also diese letzteren einer umfassenden numerischen Prüfung unterziehen, so lassen sich die gewonnenen Zahlencoëfficienten einstweilen nicht weiter zerlegen, und so wird der Schwerpunkt der Untersuchung vornehmlich in der Beantwortung der Frage liegen, wieviel und welche Constanten der Reihe (I) zur genauen Darstellung des Beobachtungsmaterials erforderlich sind.

Dasselbe bezieht sich zur Zeit in grosser Ausdehnung auf die calorische, optische und chemische (resp. Fluorescenz erregende) Strahlung. Wie ich an anderem Orte[1]) gezeigt

1) Ketteler, Theor. Optik, p. 554. Vgl. insbesondere Fig. 43.

habe, sind nun zwar für die Darstellung des ganzen erwähnten Intervalles die sämmtlichen vier Glieder der Reihe nothwendig und ausreichend, doch kommt man, wenn man sich auf die Darstellung eines nur partiellen Intervalles beschränkt. auch schon mit einer geringeren Gliederzahl aus. Fassen wir etwa mittlere Dispersionen (Quarz, Kalkspath etc.) in's Auge, so dürften meiner Erfahrung nach wohl folgende Verhältnisse zutreffen:

1) Die abgekürzten Cauchy'schen Reihen:

$$n^2 = a^2 + \frac{M}{\lambda^2}, \qquad n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

welche (was mutatis mutandis auch bezüglich der folgenden übrigen gilt) empirisch einander gleichwerthig sind, haben ebenso wie die unwesentlich verschiedene Lommel'sche Formel:

$$n^2 - 1 = \frac{C}{1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}},$$

ihren ungefähren Geltungsbereich zwischen den Fraunhofer'schen Linien $G$ und $R$, resp. Wellenlängen (in Tausendstelmillimetern) 0,43—0,32. Beobachtete und berechnete Curven haben zwei Punkte mit einander gemein.

2) Die Formel:

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2,$$

welche passend die calorische heisse, gilt von den von Mouton und Langley benutzten extremen Punkten des Wärmespectrums bis zu dem Inflexionspunkte der Dispersionscurve in der Nähe von $A$, also zwischen den Wellenlängen 2,4—0,76. Auch hier berühren sich beobachtete und berechnete Curve in zwei Punkten.

3) Die Formeln:

$$n^2 - 1 = -k\lambda^2 + \frac{C}{1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}},$$

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2},$$

deren erste ich die Wüllner'sche (Hr. Brühl nennt sie die v. Helmholtz'sche), und deren zweite ich die Redtenbacher'sche nennen will, ermöglichen die Darstellung des

Spectrums von der bis jetzt bekannten ultrarothen Grenze bis gegen *R.*

4) Die dreiconstantige Cauchy'sche Reihe:

$$n^2 = a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4},$$

ist anwendbar etwa zwischen der Linie *G* und der von Sarasin, Cornu und Mascart bisher erreichten ultravioletten Grenze, also zwischen den ungefähren Wellenlängen 0,43—0,18. Hier wie unter 3) stossen beobachtete und berechnete Curve in drei Punkten zusammen.

5) Für die vollständigen Formeln endlich:

$$(I) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

$$(I_b) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4},$$

gültig zwischen den beiden extremen Wellenlängen 2,4—0,18, haben beide Curven vier Punkte gemein.[1])

Demnach würden in den aufgeführten fünf Fällen die jedesmaligen Constanten durch solche Beobachtungswerthe zu ermitteln sein, welche die Constanten in ihrer individuellen Wirkungsweise möglichst charakterisiren. Das dürften beispielsweise für die vollständige Curve (vgl. die unter folgenden Tabellen für Flussspath, Quarz und Kalkspath) Spectralörter von folgender Lage sein: $\lambda = 1{,}7 = 0{,}60 = 0{,}34 = 0{,}20$.

Wenn freilich die Dispersion eine so beträchtliche ist, wie beim Schwefelkohlenstoff, und man sich nicht mit vier Decimalen begnügt, so können selbst innerhalb des kurzen optischen Spectrums alle vier Constanten nothwendig werden. Vgl. darüber unten Tab. I.

Bei der hier vorgetragenen Auffassungsweise haben natürlich die Hrn. Brühl vielfach beschäftigenden Fragen bezüglich Extrapolation und Intrapolation eine nur untergeordnete

1) Von der Richtigkeit der vorstehenden Regeln überzeugt man sich, wenn man z B. für das vollständige Kalkspathspectrum die vier zusammengehörigen Summanden der einzelnen Brechungsverhältnisse tabellarisch zusammenstellt. Für die oben besprochenen Einzelpartien lassen sich dann einzelne Glieder als unwesentlich streichen, andere in einen constanten Mittelwerth zusammenziehen.

Bedeutung. Während in der That Hrn. Brühl, wie auch früher Hrn. Langley, die Extrapolationen meistens misslungen sind, befriedigen, wie ich alsbald zeigen werde, die mit mehr Vorsicht von mir vorgenommenen in jedem einzelnen Falle.

Ein wesentliches Moment endlich, welches speciell für die Constantenberechnung von durchschlagendem Einfluss ist, betrifft das „Gewicht" oder die Zuverlässigkeit der hierzu ausgewählten Beobachtungspaare ($n$, $\lambda$), und hier sind selbstverständlich Fehler der Wellenlängen nicht minder zu vermeiden, wie fehlerhafte Indices. Beide kennen wir zunächst mit grösster Sicherheit zwischen den Fraunhofer'schen Linien $a$ und $H$.

Was das ultraviolette Spectrum betrifft, so sind nach den Augaben der oben genannten Forscher (abgesehen von den Drehungswinkeln der Rotationspolarisation des Quarz) die bezüglichen Indices leichter zu ermitteln als die Wellenlängen. Rationell also würde man gerade diese letzteren aus den Dispersionsgleichungen ableiten können. Jedenfalls sind die bezüglichen $n$ und $\lambda$ um so weniger genau, als sie sich den bisher beobachtbar gewesenen Extremwerthen nähern.[1]) Dazu kommt insbesondere für Kalkspath, dass nach Hrn. Soret und Sarasin bereits die Linie Cd. 26 an der Grenze der Durchgängigkeit desselben liegt, in ihrer Nähe also nur mehr unsichere Indices zu erwarten sind.

Aehnliches gilt selbstverständlich vom ultrarothen Spectrum (einschliesslich der Linie $A$). Wenn hier gelegentlich Hr. Brühl selbst auf die Schwierigkeit der Messungen für die extreme Wellenlänge 2,8 hinweist, so hat er doch andererseits kein Bedenken getragen, die bezüglichen, von Hrn. Langley nur beiläufig erwähnten Zahlen in die werthvolle Flintglastabelle desselben aufzunehmen.

Wenn nun derartige, mit Fehlern behaftete Werthpaare ($n$, $\lambda$) zur Berechnung der Constanten verwandt werden, so werden diese begreiflicher Weise um so genauer, je weiter

1) Vgl. z. B. die Angabe der wahrscheinlichen Fehler seitens Mascart, Ann. de l'Écol. Norm. **4**. p. 7. 1867 u. Compt. rend. **64**. p. 454. 1867.

jene Werthpaare im Spectrum auseinander liegen. Es hat daher keinen rechten Sinn, wenn Hr. Brühl z. B. für die auf vier Decimalen abgerundeten Brechungsverhältnisse des Cassiaöles die Constanten der viergliedrigen Formel mittelst der Beobachtungspaare für die Linien *D*, *F*, *G*, *H* berechnet, obwohl das Intervall *B*—*H* zur Verfügung steht, und *F*, *G*, *H* unmittelbar aufeinander folgen. Hier wäre wenigstens ein vorgängiges Construiren der Beobachtungsreihe in nicht zu kleinem Maassstabe erforderlich gewesen, um so graphisch die etwa mehrere Einheiten der vierten Decimale betragenden Zickzacksprünge auf mindestens eine halbe Einheit zu reduciren.

Andererseits wird es denn auch nicht befremden, dass für einen kurzen Spectralabschnitt unsicher ermittelte vier Constanten erheblich weniger leisten, als drei oder selbst zwei Constanten, wenn deren Glieder zweckentsprechend ausgewählt sind. Leider hat Hr. Brühl den Einfluss, den diese einzelnen Glieder auf das Gesammtresultat ausüben, wohl schwerlich genügend berücksichtigt, als er p. 275 seine Berechnung der Indices des Quarz mittelst der drei- und vierconstantigen Reihe in Angriff nahm. Er ermittelt nämlich die Constanten der ersteren aus den Spectralörtern: Ultrarothe Linie, *B*, *R*, die der letzteren aus den nämlichen Oertern und der willkürlich zugezogenen, hart an *B* nach *R* zu gelegenen Linie *F*, und wundert sich schliesslich, dass die Extrapolation im extremen ultravioletten Felde (von *R* bis Al 32), welche in beiden Fällen ungenügend ausfällt, für die vierconstantige Reihe am schlechtesten ist. Selbstverständlich ist doch die vierte Constante recht eigentlich dazu da, um die ultraviolette Grenze der angewandten dreiconstantigen (Wüllner'schen) Reihe beträchtlich weit hinauszuschieben. Daher musste statt *F* irgend eine zuverlässig bestimmte Cadmium-, Zink- oder Aluminiumlinie herangezogen werden. Wenn dabei die Refractionscurve als eine Curve gedacht wird, deren Abscissen die $\lambda$ sind, so ist wohl nicht erwogen, dass die nämlichen Constanten auch die Wellenlängencurve bestimmen, deren Abscissen die $n$ sind. In der That bezeichnet Hr. Brühl eine früher von Langley

vorgenommene Extrapolation für die grosse Wellenlängendifferenz 1,596 (neben der kleinen Indicesdifferenz 0,0236) als eine enorme, während ihm selbst die an der erwähnten Quarzreihe vorgenommene trotz der grossen Indicesdifferenz 0,1013 (neben der kleinen Wellenlängendifferenz 0,124) gar nicht anstössig vorkommt.

Endlich ist zu bemerken, dass alle von Hrn. Brühl benutzten Formeln doch nur Abrundungen theoretischer Ausdrücke sind, welche ihres approximativen Charakters wegen schliesslich um so mehr im Stiche lassen, als sich der Einfluss der der Theorie zu Grunde gelegten Absorptionsgebiete bemerkbar macht. In diesem Falle muss man eben zu den strengen Formeln zurückgehen.

Was übrigens das bei meinen eigenen Rechnungen benutzte Ausgleichungsverfahren betrifft, so ist dasselbe viel einfacher, als Hr. Brühl wohl annimmt. Nachdem vier einzelne, weit voneinander abstehende, zuverlässige Beobachtungspaare zur Constanten-Berechnung benutzt waren, änderte man die letzten Ziffern derselben so lange gegeneinander ab, als sich die Gesammtheit der Fehler dadurch zu vermindern schien. Beispielsweise genügte bei der Schwefelkohlenstoffreihe (s. u. Tab. I.) die blosse Herabminderung des Anfangswerthes von $a$ um eine Einheit der fünften Decimale, um die Summe der Fehlerquadrate bedeutend zu reduciren.

Wenn ich nach diesen Vorbemerkungen einige von Hrn. Brühl und mir durchgeführte Rechnungen folgen lasse, so glaube ich zunächst auf die nur vier Beobachtungen (für die drei Wasserstofflinien und die Natriumlinie) umfassenden Brühl'schen Reihen für Benzoylchlorid, Zimmtalkohol, Anilin, Furfurol, zimmtsaures Aethyl und Zimmtaldehyd, ferner auf die nur sieben Fraunhofer'sche Linien umfassende Baden-Powell'sche Reihe für das stark dispergirende Cassiaöl und die ähnliche Gladstone'sche Reihe für die Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff verzichten zu sollen, zumal die beiden letzten die Indices nur auf vier Decimalstellen angegeben.

Dagegen theile ich in Tab. I und II. zunächst meine Rechnungen mit für Schwefelkohlenstoff und Wasser, Flüssig-

keiten, die trotz ihres interessanten Verhaltens von Hrn. Brühl nicht erwähnt sind. Die Einrichtung der Tabellen, welchen die Beobachtungen van der Willigen's[1]) zu Grunde gelegt sind, bedarf keiner Erklärung.

| Tabelle I. Schwefelkohlenstoff. $k = 0{,}005\,508$ $a^2 = 2{,}517\,58$ $D = 0{,}847\,91$ $\lambda_m^2 = 0{,}048\,560$ | | | | | Tabelle II. Wasser. $K = 0{,}01280$ $a^2 = 1{,}76220$ $D = 0{,}4125$ $\lambda_m^2 = 0{,}01540$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spectrallinie | $\lambda$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta$ |
| $A\,\beta$ | 0,76340 | — | — | — | 1,32889 | 1,32889 | 0 |
| $A\,\alpha$ | 0,76092 | 1,609 95 | 1,609 92 | + 3 | — | — | — |
| $a$ | 0,71896 | 1,613 16 | 1,613 22 | − 6 | 1,32976 | 1,32975 | +1 |
| $B$ | 0,68713 | 1,616 15 | 1,616 17 | − 2 | 1,33038 | 1,33043 | −5 |
| $C$ | 0,65656 | 1,619 45 | 1,619 46 | − 1 | 1,33113 | 1,33115 | −2 |
| $D$ | 0,58954 | 1,628 89 | 1,628 86 | + 3 | 1,33298 | 1,33299 | −1 |
| $E$ | 0,52720 | 1,641 74 | 1,641 76 | − 2 | 1,33522 | 1,33523 | −1 |
| $b$ | 0,51728 | 1,644 36 | 1,644 36 | 0 | 1,33566 | 1,33565 | +1 |
| $F$ | 0,48640 | 1,653 79 | 1,653 80 | − 1 | 1,33713 | 1,33712 | +1 |
| $G$ | 0,45344 | 1,666 97 | 1,666 87 | +10 | 1,33902 | 1,33902 | 0 |
| $G$ | 0,43116 | 1,678 18 | 1,678 15 | + 3 | 1,34057 | 1,34055 | +2 |
| $H$ | 0,42288 | 1,682 95 | 1,683 00 | − 5 | 1,34118 | 1,34118 | 0 |
| $H$ | 0,41040 | 1,691 15 | 1,691 14 | + 1 | 1,34220 | 1,34221 | −1 |
| $H$ | 0,39715 | 1,701 12 | 1,701 09 | + 3 | 1,34343 | 1,34344 | −1 |

Es ist bemerkenswerth, dass die starke Zerstreuung des Schwefelkohlenstoffs nicht etwa von der auffallenden Grösse seiner Dispersivkraft $D$, sondern von der verhältnissmässigen Nähe seines Absorptionsgebietes herrührt. Während für denselben die Constante $k$ einen auffallend kleinen Werth hat, erreicht sie dagegen für Wasser einen ungewöhnlich hohen Betrag.

Die folgende Tabelle III enthält die mehrfach erwähnte

1) van der Willigen, Mémoires de physique **3.** p. 70. 1870; Archives des Musée Teyler, **1.** fasc. 3. p. 182. 1868. Vergl. Ketteler, Th. Opt. p. 542.

Beobachtungsreihe Langley's[1]) an Flintglas, welche neben der optischen namentlich die ultrarothe Strahlung umfasst, indes der Schwierigkeit der bolometrischen Bestimmungen wegen die Indices nur für vier Decimalen aufführt.

Tabelle III.

Flintglas.

$k = 0{,}009\,076$ $\quad D = 0{,}607\,14$
$\alpha^2 = 2{,}441\,37$ $\quad \lambda_m^2 = 0{,}029\,929$

| Spectrallinie | $\lambda$ | $n$ beobachtet | $n$ berechnet | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|
| | 2,356 | 1,5478 | 1,5472 | +6 |
| | 2,090 | 1,5511 | 1,5511 | 0 |
| | 1,767 | 1,5549 | 1,5546 | +3 |
| | 1,658 | 1,5562 | 1,5566 | −4 |
| | 1,200 | 1,5625 | 1,5624 | +1 |
| | 1,010 | 1,5654 | 1,5654 | 0 |
| $A$ | 0,7601 | 1,5714 | 1,5714 | 0 |
| $C$ | 0,6562 | 1,5757 | 1,5757 | 0 |
| $D_1$ | 0,5889 | 1,5798 | 1,5797 | +1 |
| $b_4$ | 0,5167 | 1,5862 | 1,5861 | +1 |
| $F$ | 0,4861 | 1,5899 | 1,5897 | +2 |
| $H_1$ | 0,3968 | 1,6070 | 1,6070 | 0 |
| $O$ | 0,3440 | 1,6266 | 1,6266 | 0 |

Die Tabelle ist von mir berechnet[2]); sie stimmt in ihren Resultaten mit der entsprechenden, von Hrn. Brühl neu berechneten Tabelle 9 auf p. 272 völlig überein.[3])

Man erkennt aus derselben, dass das erste Glied unserer Dispersionsformel nicht blos nothwendig, sondern vorläufig auch noch ausreichend ist.

Unter den Stoffen, deren Spectrum besonders im ultravioletten Theile durchmessen ist, erwähne ich zunächst den Flussspath. In Tabelle IV sind die aufgeführten Wellen-

1) Langley, Wied. Ann. **22.** p. 598. 1884.

2) Ketteler, Theor. Optik p. 544.

3) Wollte man das gelegentlich von Langley erwähnte unsichere Beobachtungspaar $\lambda = 2{,}8$; $n = 1{,}5435$ hinzufügen, so ergäbe die Rechnung: $n = 1{,}5403$, und sonach $\delta = +32$. — Selbstverständlich gibt für dieses Flintglas bis $H$ hin auch eine dreiconstantige Formel gute Resultate, für $O$ steigt dann die Abweichung bei den Brühl-Wüllner'schen Constanten auf +24.

längen von Hrn. Cornu[1]), die Brechungsindices von Hrn. Sarasin[2]) bestimmt.

Tabelle IV.

Flussspath.

$k = 0{,}004\,878$ $D = 0{,}623\,71$

$a^2 = 2{,}040\,20$ $\lambda_m^2 = 0{,}009\,570$

| Spectrallinie | $\lambda$ | $n$ beobachtet | $n$ berechnet | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|
| *A* | 0,7604 | 1,43101 | 1,43104 | − 3 |
| *a* | 0,71836 | 1,43157 | 1,43159 | − 2 |
| *B* | 0,68671 | 1,43200 | 1,43206 | − 6 |
| *C* | 0,65618 | 1,43257 | 1,43257 | 0 |
| *D* | 0,58920 | 1,43394 | 1,43394 | 0 |
| *F* | 0,48607 | 1,43705 | 1,43714 | − 9 |
| *h* | 0,41012 | 1,44121 | 1,44118 | + 3 |
| *H* | 0,39681 | 1,44214 | 1,44215 | − 1 |
| Cd 9 | 0,36090 | 1,44535 | 1,44535 | 0 |
| 10 | 0,34655 | 1,44697 | 1,44693 | + 4 |
| 11 | 0,34015 | 1,44775 | 1,44771 | + 4 |
| 12 | 0,32525 | 1,44987 | 1,44978 | +14 |
| 17 | 0,27467 | 1,45958 | 1,45960 | − 2 |
| 18 | 0,25713 | 1,46476 | 1,46478 | + 3 |
| 23 | 0,23125 | 1,47517 | 1,47507 | +10 |
| 24 | 0,22645 | 1,47762 | 1,47752 | +10 |
| 25 | 0,21935 | 1,48150 | 1,48149 | + 1 |
| 26 | 0,21441 | 1,48462 | 1,48457 | + 5 |
| Zn 27 | 0,20988 | 1,48765 | 1,48765 | 0 |
| 28 | 0,20610 | 1,49041 | 1,49044 | − 3 |
| 29 | 0,20243 | 1,49326 | 1,49333 | − 7 |
| Al 30 | 0,19881 | 1,49629 | 1,49641 | −12 |
| 31 | 0,1931 | 1,50205 | 1,5017.9 | +26 |
| 32 | 0,1856 | 1,50940 | 1,5099.5 | −55 |

Charakteristisch für dieselbe ist das starke Wachsthum der Indices im äussersten Ultraviolett. Die Differenz der extremen Brechungsexponenten beträgt 0,0784, die zugehörigen Wellenlängen verhalten sich wie 4,1 zu 1. Meines Erachtens dürfte die Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung selbst für die schwierigen beiden letzten Bestimmungen noch als befriedigend gelten.

Das nun folgende Spectrum des ordinären Strahles des

1) Cornu, Ann. de l'Ecole Norm. (2) **3.** und **4.** Archiv des sc. phys. **2.** p. 119. 1879.

2) Sarasin, Archiv. des sc. phys. (3) **10.** p. 303. 1883. Vgl. Ketteler, Theor. Opt. p. 543.

Quarz (das des extraordinären ist wenig verschieden) zeichnet sich nach beiden Enden hin durch grosse Vollständigkeit aus. Der ultrarothe Theil rührt von Mouton[1]) her, die übrigen Wellenlängen sind von Cornu, die Indices von Sarasin.[2]) Ich habe dieselben zunächst einer Arbeit der Hrn. Soret und Sarasin[3]) über die Rotationspolarisation des Quarz entnommen, welche die Reihe mit *Cd*.26 abbricht, und füge die Zink- und Aluminiumlinien jetzt neu hinzu.[4]) Hr. Sarasin sagt von ihnen, dass die mit den letzteren erhaltenen Werthe wenig genau seien, und dass bei den anderen Linien die Brechungsindices bis auf eine Einheit der vierten Decimale richtig sein dürften. (S. Tab. V auf folgender Seite.)

Da bei der Berechnung der vier Constanten nur das Intervall $A - Cd26$ berücksichtigt ist, so ist nach Ausweis der Differenzcolumne $\delta$ die spätere Extrapolation des ultrarothen wie des ultravioletten Endabschnittes sehr befriedigend gelungen. Insbesondere haben die beiden letzten Abweichungen dieselbe Grösse wie in der Flussspathtabelle und, wie dort, entgegengesetztes Vorzeichen.

Die Differenz der extremen Indices beträgt 0,1559, die zugehörigen Wellenlängen stehen in dem Verhältniss 11,5 : 1.

In die Tabelle ist schliesslich, den Rechnungen Hrn. Brühl's entsprechend, die $\delta'$ überschriebene Columne neu aufgenommen. Dieselbe bezieht sich auf die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der Formel Wüllner's (II) berechneten Indices. Für letztere haben die drei Constanten die Werthe (Längeneinheit = 1 Zehntausendstelmillimeter):

$$k = P - Q = 0{,}000\,102, \quad Q = 1{,}600\,911, \quad \lambda_m^2 = 0{,}84552.$$

Bemerkungen über dieselbe hinzuzufügen, ist wohl unnöthig.

---

1) Mouton, Compt. rend 88. p. 1078 und 1189. 1879.

2) Sarasin, Compt. rend. 85. p. 1230. 1877. Arch. des sc. phys. 66. p. 109. 1878.

3) Soret und Sarasin, Arch. des sc. phys. 8. p. 5. 79. 201. 1882.

4) Vgl. Ketteler, Theor. Opt., p. 545.

## Tabelle V.

### Quarz. Ordinärer Strahl.

$k = 0{,}01113$ $\quad D = 1{,}002\,54$

$a^2 = 2{,}35681$ $\quad \lambda_m{}^2 = 0{,}010\,627$

| Spectral-linie | $\lambda$ | $n$ beobacht. | $n$ berechnet | $\delta$ | $\delta'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2,14 | 1,5191 | 1,51926 | −16 | − 50 |
| | 1,77 | 1,5247 | 1,52490 | −20 | − 20 |
| | 1,45 | 1,5289 | 1,52921 | −31 | 0 |
| | 1,08 | 1,5338 | 1,53396 | −16 | + 30 |
| | 0,88 | 1,5371 | 1,53693 | +17 | + 68 |
| *A* | 0,7603 | 1,53902 | 1,53918 | −16 | + 27 |
| *a* | 0,7184 | 1,54019 | 1,54016 | + 3 | — |
| *B* | 0,6867 | 1,54099 | 1,54098 | + 1 | + 38 |
| *C* | 0,6562 | 1,54188 | 1,54188 | 0 | + 35 |
| *D* | 0,5892 | 1,54419 | 1,54423 | − 4 | + 26 |
| *E* | 0,5269 | 1,54718 | 1,54714 | + 4 | + 15 |
| *F* | 0,4861 | 1,54966 | 1,54964 | + 2 | 0 |
| *G* | 0,4307 | 1,55429 | 1,55423 | + 6 | − 17 |
| *H* | 0,3968 | 1,55816 | 1,55809 | + 7 | − 31 |
| *L* | 0,38196 | 1,56019 | 1,56012 | + 7 | − 38 |
| *M* | 0,37262 | 1,56149 | 1,56152 | − 3 | − 51 |
| Cd 9 | 0,36090 | 1,56348 | 1,56348 | 0 | — |
| *N* | 0,35818 | 1,56400 | 1,56395 | + 5 | − 58 |
| Cd 10 | 0,34655 | 1,56617 | 1,56615 | + 2 | — |
| *O* | 0,34406 | 1,56668 | 1,56665 | + 3 | − 66 |
| Cd 11 | 0,34015 | 1,56744 | 1,56747 | − 3 | — |
| *P* | 0,33600 | 1,56842 | 1,56836 | + 6 | − 65 |
| *Q* | 0,32858 | 1,5700 | 1,57006 | − 6 | − 80 |
| Cd 12 | 0,32470 | 1,57094 | 1,57101 | − 7 | — |
| *R* | 0,31798 | 1,57290 | 1,57273 | +17 | − 72 |
| Cd 17 | 0,27467 | 1,58750 | 1,58757 | − 7 | −107 |
| „ 18 | 0,25713 | 1,59624 | 1,59627 | − 3 | −104 |
| „ 23 | 0,23125 | 1,61402 | 1,61396 | + 6 | − 60 |
| „ 24 | 0,22645 | 1,61816 | 1,61812 | + 4 | − 50 |
| „ 25 | 0,21935 | 1,62502 | 1,62496 | + 6 | − 21 |
| „ 26 | 0,21431 | 1,63040 | 1,63037 | + 3 | 0 |
| Zn 27 | 0,20988 | 1,63569 | 1,63557 | +12 | + 24 |
| „ 28 | 0,20610 | 1,64041 | 1,64022 | +19 | + 57 |
| „ 29 | 0,20243 | 1,64566 | 1,64541 | +25 | + 94 |
| Al 30 | 0,19881 | 1,65070 | 1,65077 | − 7 | + 98 |
| „ 31 | 0,1931 | 1,65990 | 1,66011 | −21 | +155 |
| „ 32 | 0,1856 | 1,67500 | 1,67438 | +62 | +364 |

Da die Dispersion des Quarz noch immerhin schwach ist, so wurde Hr. Brühl, welcher übrigens ohne Erwähnung meiner Rechnungen die mittleren Spalten der letzten Tabelle durch von ihm ausgeführte neue (vgl. über deren Qualität das oben p. 306 Gesagte) ersetzt, „auf den Gedanken gebracht,

dass bei stärkerer Dispersion die vorhandenen Formeln sich noch weniger bewähren und dann auch zur Interpolation als unbrauchbar erweisen würden."

Ein treffliches Object zur Prüfung dieser Vermuthung bietet nun der ordinäre Strahl des Kalkspaths (der extraordinäre kommt nicht in Betracht), dessen Brechungsverhältnisse durch Mascart's[1]) und Sarasin's[2]) Messungen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und Cd 26 bekannt sind.

Ich habe das Kalkspathspectrum schon vor Jahren[3]) nach Mascart's Angaben zwischen den Sonnenlinien *A* und *R* in mehrfacher Weise berechnet. Als dann später Mascart die ultraviolette Grenze desselben durch Zuziehung der Cadmiumlinien erweiterte, habe ich mit Benutzung der sichereren Cornu'schen Wellenlängen den Versuch gemacht, auch deren Gebiet in die Rechnung einzuschliessen. Ueber diesen bisher nicht publicirten Versuch wurde bereits anderswo[4]) bemerkt, dass in dieser Region der Strahlung die Absorption des Kalkspaths recht merkbar werde, und dass wohl infolge dessen die Bestimmung der Indices verhältnissmässig ungenau ausgefallen sei. Thatsächlich fügen sich diejenigen Indices der Cadmiumlinien, welche zwischen die erwähnten Sonnenlinien fallen, der auf letztere bezüglichen Tabelle nur ungenügend ein.

Hr. Brühl selbst hat für seine Rechnungen die erst später bekannt gewordenen Sarasin'schen Brechungsverhältnisse der Cadmiumlinien verwerthet. Da dieselben für genauer gelten dürfen, so bedaure ich, sie nicht früher gekannt zu haben. Ich habe mich indes trotz der Wichtigkeit, die Hr. Brühl der Kalkspathreihe zugelegt, nicht entschliessen können, die Last einer völligen Umrechnung auf mich zu nehmen. In der hier folgenden letzten Tabelle VI enthält die Columne der $\lambda$ wieder die Cornu'schen Daten. Die folgenden beiden Columnen enthalten die beobachteten

1) Mascart, Ann. de l'Ecole Norm. **1.** p. 263. 1864. Ebend. **4.** p. 7. 1867.

2) Sarasin, Arch. des sc. phys. **8.** p. 392. 1882.

3) Ketteler, Pogg. Ann. **140.** p. 10. 1870. Theor. Op. p. 540.

4) Ebendas. p. 541.

Brechungsverhältnisse $n$, welche Hr. Sarasin mittelst zweier verschiedener Prismen erhalten hat. Zur Vergleichung folgen dann die entsprechenden Zahlen Mascart's.

Tabelle VI.

Kalkspath. Ordinärer Strahl.

$k = 0{,}02058$ $\quad D = 0{,}98858$

$a^2 = 2{,}70026$ $\quad \lambda_m{}^2 = 0{,}01918$

| Spectrallinie | $\lambda$ | $n$ nach Sarasin 1. Prisma | $n$ nach Sarasin 2. Prisma | $n$ nach Mascart | $n$ berechn. | $\delta$ | $\delta''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A* | 0,7604 | 1,65000 | 1,64983 | 1,65013 | 1,64989 | + 24 | 0 |
| *a* | 0,71836 | — | — | 1,65162 | 1,65155 | + 7 | — |
| *B* | 0,68671 | — | — | 1,65296 | 1,65295 | + 1 | − 79 |
| *C* | 0,65621 | — | — | 1,65446 | 1,65446 | 0 | − 94 |
| *D* | 0,58921 | 1,65839 | 1,65825 | 1,65846 | 1,65850 | − 4 | −109 |
| *E* | 0,52691 | — | — | 1,66354 | 1,66359 | − 5 | − 95 |
| *F* | 0,48607 | 1,66783 | 1,66773 | 1,66793 | 1,66803 | − 10 | − 77 |
| *G* | 0,43073 | — | — | 1,67620 | 1,67627 | − 7 | − 30 |
| *H* | 0,39681 | 1,68319 | 1,68321 | 1,68330 | 1,68329 | + 1 | 0 |
| *L* | 0,38196 | — | — | 1,68706 | 1,68705 | + 1 | + 11 |
| *M* | 0,37262 | — | — | 1,68966 | 1,68969 | − 3 | + 16 |
| Cd 9 | 0,36090 | 1,69325 | 1,69310 | 1,69349 | 1,69335 | + 14 | — |
| *N* | 0,35818 | — | — | 1,69441 | 1,69426 | + 15 | + 22 |
| Cd 10 | 0,34655 | 1,69842 | 1,69818 | 1,69827 | 1,69845 | − 18 | — |
| *O* | 0,34406 | — | — | 1,69955 | 1,69941 | + 14 | + 23 |
| Cd 11 | 0,34015 | 1,70079 | — | 1,70103 | 1,70098 | + 5 | — |
| *P* | 0,33600 | — | — | 1,70276 | 1,70271 | + 5 | + 13 |
| *Q* | 0,32858 | — | — | 1,70613 | 1,70602 | + 11 | + 15 |
| Cd 12 | 0,32470 | 1,70764 | — | 1,70779 | 1,70787 | − 8 | — |
| *R* | 0,31798 | — | — | 1,71155 | 1,71127 | + 28 | 0 |
| Cd 17 | 0,27467 | 1,74151 | 1,74166 | 1,74160 | 1,74184 | − 24 | −174 |
| „ 18 | 0,25713 | 1,76050 | 1,76060 | 1,76078 | 1,76092 | − 14 | −264 |
| „ 23 | 0,23125 | 1,80248 | 1,80272 | 1,80247 | 1,80256 | − 9 | −286 |
| „ 24 | 0,22645 | 1,81300 | 1,81291 | 1,81315 | 1,81299 | + 16 | −253 |
| „ 25 | 0,21935 | 1,83090 | 1,83091 | (1,82460) | 1,83065 | + 25 | −147 |
| „ 26 | 0,21441 | 1,84580 | 1,84592 | — | 1,84484 | +102 | 0 |

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass die Uebereinstimmung zwischen Mascart und Sarasin innerhalb des sichtbaren Spectrums befriedigt, dass sich aber für die kürzeren Wellenlängen doch ziemlich erhebliche Differenzen bemerkbar machen. Da auch Hr. Brühl constatirt, dass Mascart's Angaben für Cd 25 soweit von denen Sarasin's abweichen, dass beide Beobachter eine andere Linie untersucht zu haben scheinen, so habe ich die eigentliche Tabelle mit Cd 24 abgebrochen. Unterhalb des Hori-

zontalstriches sind dann die Angaben für Cd 25 und Cd 26 ergänzt worden. Bezüglich der letzteren Linie, welche nur mehr von Sarasin allein beobachtet ist, wurde schon oben angeführt, dass dieselbe an der Grenze der Durchgängigkeit des Kalkspaths liege.

Wie unter solchen Verhältnissen die Constantenberechnung zu handhaben war, bedarf wohl keiner Auseinandersetzung. In der That ergibt die Columne $\delta$, welche sich auf die von mir berechneten weniger genauen Angaben Mascart's bezieht, Werthe, wie sie für den ganzen Verlauf der Tabelle, zwischen *A* und Cd 24 nach den obigen Bemerkungen geradezu erwartet werden mussten.

Bezüglich der beiden letzten (Sarasin'schen) Indices ist die Differenz für Cd 25 noch ohne Zweifel befriedigend, während wohl für Cd 26 trotz der zufälligen Uebereinstimmung in den Columnen 3 und 4 (Mittelwerth: 1,84586) keine sichere Bestimmung mehr möglich gewesen ist.[1]) Nach Mascart ergäbe sich für Cd 25 die Differenz $\delta = -630$.

Hr. Brühl dagegen benutzt im Anschluss an die bessere Sarasin'sche Reihe für die Constantenermittelung die vier Spectralörter *A*, *H*, *R* und *Cd 26* (und ähnlich für die hier nicht weiter zu erörternde dreiconstantige Wüllner'sche Formel die Linien *A*, *R* und *Cd 26*), ohne Unterschieden im Gewicht und den besprochenen Verdachtsmomenten Rechnung zu tragen. Es wird daher nicht Wunder nehmen, wenn die mit solchen Constanten berechneten Indices mit der Beobachtung so wenig stimmen, dass die Differenzen, die wir als $\delta''$ in der letzten Columne aufgeführt haben, eine geradezu unerträgliche Höhe erreichen.

Damit werden denn die in der Einleitung aufgeführten, weittragenden Schlussfolgerungen Hrn. Brühl's hinfällig, und darf man als Facit seiner mühsamen Arbeit nur mehr den Nachweis ansehen, dass weder die Cauchy'sche noch die Wüllner'sche Formel zur Darstellung der Dispersionserscheinungen genügt.

1) Wie Theor. Optik p. 643 gezeigt ist, entspricht die Wellenlänge 0,21441 ausserordentlich genau dem bezüglichen Drehungswinkel des Quarz. Vgl. auch Tab. IV und V.

Wenn er als letztes Endziel der Arbeit die Entscheidung der Frage betrachtet, ob und mit welcher Sicherheit der für optisch-chemische Untersuchungen so werthvolle Grenzbrechungsindex $n_\infty$ mittelst der neueren Formeln ermittelt werden könne, so hängt, wie wir gesehen, die Beantwortung derselben sowohl von dem jeweiligen theoretischen Standpunkte, als auch von der Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Spectrums ab. Während nach der Theorie von v. Helmholtz $n_\infty = \nu_\infty$ eventuell nahezu unendlich ist, darf dasselbe nach meinen Annahmen fast völlig mit der Constanten $a$ der Dispersionsformel identificirt werden.[1]) Leider verlieren indes die sämmtlichen Coëfficienten derselben ihre charakteristische Selbständigkeit, sobald man sich auf kleinere Intervalle beschränkt. Die nicht unbeträchtliche Verschiebung, welche dann eintreten kann, ergibt sich z. B. für Kalkspath aus den folgenden, thatsächlich erhaltenen Daten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Von $A$ bis $R$ | $k = 0{,}01126$<br>$a^2 = 2{,}69428$<br>$D = 1{,}1377$<br>$\lambda^2_m = 0{,}01735.$ | Von $A$ bis Cd 26 | $k = 0{,}02058$<br>$a^2 = 2{,}70026$<br>$D = 0{,}9886$<br>$\lambda^2_m = 0{,}01918.$ |

Im ersteren System erhielte man $n_\infty = 1{,}6414$, im letzteren $n_\infty = 1{,}6432$ und sonach $\delta = 0{,}0018$, welche nicht unbeträchtliche Differenz allerdings bei der bisher üblichen Bestimmungsweise der Refractionsäquivalente vielfach mag überschritten werden. Jedenfalls darf man hiernach schliessen, dass optisch-chemische Speculationen, welche in Mischungen und Verbindungen die dritte Decimale der zu berechnenden Brechungsverhältnisse sicher stellen sollen, nur mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Bonn, im November 1886.

1) Dass die von Hrn. Brühl mehrfach citirte Formel:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 + B} + \frac{C}{\lambda^2 - D}$$

einer doppelten Deutung fähig ist, darüber vgl. Theor. Opt. p. 546.

## VII. *Das Krystallrefractoskop, ein Demonstrationsinstrument; von C. Pulfrich.*

(Hierzu Taf. III Fig. 9.)

Im Anschluss an die voraufgehende Beschreibung eines neuen Totalreflectometers[1]), lasse ich ein kleines Instrumentchen folgen, welches die Erscheinungen der Grenzcurven der Totalreflexion an Krystallen objectiv zum Ausdruck bringt. Dasselbe beruht auf demselben Princip, wie das von mir construirte Totalreflectometer, zeichnet sich aber durch Einfachheit und Billigkeit der Herstellung aus.[2])

Fig. 9 stellt die Anordnung und den Schnitt des Apparates dar.

*C* ist eine auf drehbarem Stativ ruhende Glasröhre und zur Aufnahme einer stark brechenden Flüssigkeit bestimmt. Das untere Ende ist verschlossen, das obere senkrecht zur Axe abgeschliffen. Auf der aufgekitteten dünnen Metallscheibe (*M*) mit kreisförmigem Ausschnitt in der Mitte ruht ebenfalls aufgekittet eine zweite Glasröhre, die oben durch einen Deckel *D* zu verschliessen ist. Die zu untersuchende Krystallplatte (*K*) bedeckt die Oeffnung der Metallscheibe und ist ringsum von der stärker brechenden Flüssigkeit umgeben.

Lassen wir nun, etwa von links her, Lichtstrahlen streifend in den Krystall eindringen, so projicirt sich ein beträchtliches Stück der Grenzcurve der Totalreflexion auf dem unter dem Apparat angebrachten weissen Papierschirm. Das durch die Grösse der Oeffnung bedingte Lichtbündel tritt unter dem Grenzwinkel *e* in die Flüssigkeit ein und verlässt den Cylinder unter dem Austrittswinkel *i*. Beim Drehen des Apparates um seine verticale Axe ändert sich beständig die Lage des Grenzcurvenstückes (welches bei Benutzung von Sonnenlicht als breiter, schöner Farbenbogen sich darbietet), je nach dem Charakter der Krystalle und deren Flächen.

Für Kalkspath und Quarz erhielt ich unter Ein-

1) Pulfrich, Wied. Ann. **30.** p. 193. 1887.

2) Das Instrumentchen ist von Hrn. Mechaniker Max Wolz in Bonn zu beziehen.

füllung von Monobromnaphtalin prachtvolle fingerbreite Spectren von einer Curvenlänge von ungefähr 30—40 cm, den die Erscheinung auffallenden Schirm in einer Entfernung von ca. 20—25 cm gehalten.

Auf eine peinliche Verdunkelung des Beobachtungszimmers kommt es bei dieser Beleuchtungsart gar nicht an; es genügt, die Blendläden soweit zu schliessen, dass ein schmales Lichtbündel von Sonnenstrahlen die obere Röhre trifft.

Die Erscheinung umfasst ca. 40° der Totalcurve.

Die in der Figur 9 gezeichneten weiteren Apparattheile, wie Spiegel ($S$) und Metallplatte ($P$), dienen dazu, die Grenzcurve in ihrer Totalität zu zeigen.

Um von allen Seiten in den Krystall streifend einfallende Lichtstrahlen zu erhalten, ist die Metallplatte $P$ auf der dem Krystall zugewandten Seite mit einem spiegelnden Konus ($s$) von ca. 45° Neigung versehen. Ein Heliostat wirft die Sonnenstrahlen auf den Spiegel $S$. Der Deckel ($D$) sowie die Metallplatte halten falsches Licht von der Papierscheibe ab.

Die Schärfe und Reinheit der Grenzcurven hängen natürlich von der Form der Krystallplatten und der Güte der unteren Cylinderröhre ab. Was die letztere betrifft, so genügt es für unseren Zweck, eine gut ausgewählte, blasenfreie Glasröhre zu benutzen. Die Krystalle sind am besten in kreisrunden, nicht zu dünnen Platten mit verticalen Begrenzungsflächen zu verwenden. Man vermeidet damit die bei unregelmässigen Krystallplatten auftretenden, durch Dispersion hervorgerufenen Farbencurven, die die eigentliche Erscheinung der Grenzcurven verdecken und nichts mit diesen zu thun haben. — Die unterhalb Fig. 9 gezeichneten Grenzcurven sollen die Erscheinung für eine Kalkspathplatte parallel der Axe zur Anschauung bringen; $r$ und $v$ bezeichnen die Reihenfolge der Farben von roth nach violett.

Um die entgegengesetzte Polarisation der Grenzcurven zu demonstriren, hält man unter den Cylinder in den Gang der Lichtstrahlen ein Nicol. Man kann damit abwechselnd das ordinäre wie das extraordinäre Farbenbild zum Verschwinden bringen.

Die Farbenfolge resultirt aus zwei Dispersionen, derjenigen der Flüssigkeit und der des Krystalls, sofern eben die Zu- oder Abnahme des Austrittswinkels $i$ für Strahlen mit abnehmender Wellenlänge $\lambda$ durch:

$$\sin i_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - n_\lambda^2}$$ [1])

bedingt ist.

Es kann deshalb vorkommen, dass $i$ constant bleibt, oder auch, dass die Farbenfolge vollständig umgekehrt wird, wie ich letzteres für die meisten Flüssigkeiten bei Benutzung des massiven Glascylinders fand.

Wir haben es hier mit einem Farbenspiel zu thun, das seinen Ursprung der verschiedenen Lage der Grenzcurve der Totalreflexion für wechselnde Wellenlängen verdankt; ein eigentliches Spectrum mit Fraunhofer'schen Linien stellt die Erscheinung nicht dar.

Da die Grenzcurven im innigsten Zusammenhange mit der Wellenfläche des Krystalls stehen und ein anschauliches Bild für die reciproken Lichtgeschwindigkeiten in der Krystallfläche selbst geben, so mag das Instrument passend mit dem Namen Krystallrefractoskop bezeichnet werden und als ein Demonstrationsapparat gelten, der die Erscheinungen der Krystallrefraction in leichter und übersichtlicher Weise erkennen lässt und sich dem hübschen „Experiment über Doppelbrechung" von D. S. Stroumbo[2]) zur Seite ordnet.

Das von Sénarmont[3]) schon vor dreissig Jahren erstrebte Ziel, die Erscheinungen der Grenzcurven der Totalreflexion an Krystallen in ihrer Vollständigkeit überschauen zu können, ist somit durch das beschriebene Refractoskop erreicht worden.

Bonn, im November 1886.

---

1) Vergl. Wied. Ann. **30.** p. 195. 1887.

2) Stroumbo, Compt. rend. **101.** p. 505. 1885; Repertorium der Physik **22.** p. 58. 1886.

3) de Sénarmont, Pogg. Ann. **97.** p. 605. 1856.

# VIII. *Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation;* *von C. Fromme.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—20.)

3. Abhandlung.[1])

Die H-O-Polarisation des Palladiums.

Für die im Folgenden mitzutheilenden Versuche über die Polarisation, welche Palladiumelectroden in verdünnter Schwefelsäure durch kleine electromotorische Kräfte erhalten, gelten alle Bemerkungen, welche ich in der Einleitung zu den beiden ersten Abhandlungen, die von der Polarisation des Platins und des Goldes handelten, gemacht habe. Ich erlaube mir deshalb, dorthin zu verweisen, und bemerke nur noch, dass zwei Voltameter gebraucht wurden, das eine (*b*) von der früher beschriebenen Form — Fig. 1 der ersten Abhandlung —, welches evacuirbar war und vier Electroden enthielt, von denen die beiden mittleren polarisirt wurden, und ein zweites (*a*), offen und von trogförmiger Gestalt.

Die Electroden des letzteren (*a*) waren kurze Drähte von 0,1 cm Dicke, die des Voltameters (*b*) Bleche, 1 qcm gross und 0,005 cm dick.

1. Wenn man das luftleere Voltameter durch 1 Daniell polarisirt, so ist, falls die Electroden nur eine geringe anfängliche Polarisation besitzen, die Polarisation der Kathode zuerst beträchtlich grösser als diejenige der Anode. Letztere nimmt aber zu und erstere ab, und nach längerer Zeit ist dann die Hp. kleiner als die Op.

Die Summe beider ist von Anfang an der polarisirenden Kraft merklich gleich.

Die constanten Endwerthe werden um so früher erreicht, je kürzere Zeit seit der letzten Polarisirung vergangen ist, je grösser also die von dieser noch restirenden Polarisationen sind.

1) Die 1. Abh. in Wied. Ann. **29.** p. 497. 1886; die 2. Abh. in Wied. Ann. **30.** p. 77. 1887.

Das Gleiche gilt auch für das lufthaltige Voltameter, nur beginnt hier die Polarisation der Kathode mit einem viel weniger hohen Werth, und der erreichte Endwerth liegt tiefer, während derjenige der Op. um ebenso viel steigt.

Tab. 1. Im luftleeren Voltameter (*b*) betrugen die durch 1 Daniell erzeugten Polarisationen, die Zeit vom Beginn der Polarisirung an gerechnet:

| $t^{min}$ | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 89,5 | — | — | 80,5 | 77,7 | — | 73,6 | 72,0 |
| O | — | 52,4 | 56,7 | — | — | 64,8 | — | — |

Jetzt wurde auf $6^{min}$ unterbrochen, und dann von neuem geschlossen:

| $t^{min}$ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 74,4 | — | 69,4 | — | 68,8 | — | 67,6 | 66,8 |
| O | — | 68,9 | — | 70,1 | — | 71,1 | — | — |

Es setzte also die Polarisation der Kathode wieder mit einem Werthe ein, welcher etwas grösser, als der bei der vorhergehenden Polarisirung erreichte war.

Als nun aber, nach fast vollständigem Verschwinden der Polarisationen Luft in das Voltameter eingelassen war, erhielt man bei neuer Polarisirung:

| $t^{min}$ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 61,6 | — | 56,0 | — | 54,7 | — |
| O | — | 80,6 | — | 82,3 | — | 82,7 |

Bei wiederholter Evacuirung des Voltameters erhielt man etwas abweichende Werthe für das Verhältniss O/H der nach längerer Polarisirung erreichten Polarisationen. Da die bei derselben Evacuirung erhaltenen Werthe immer gut übereinstimmten, so lassen sich die Abweichungen bei verschiedenen Evacuirungen wohl nur durch Unterschiede der kleinen, noch im Voltameter verbliebenen Luftmenge erklären. Der kleinste beobachtete Werth von O/H war 1,03 und der grösste 1,11.

Die mit dem lufthaltigen Voltameter (*b*) beobachteten Werthe schwankten um $O/H = 2$. Daraus kann man schliessen, dass die Evacuirung des Voltameters dann am vollkommensten war, als sich die kleinsten Werthe für O/H ergaben.

Im luftleeren Voltameter fiel die durch 1 Daniell erzeugte Op. bei Einschaltung von $W = 5000$ S.-E. um $O_{0-5000} = 1{,}3$, während sich die Hp. kaum änderte, $H_{0-5000} = 0$. Im lufthaltigen Voltameter wurde dagegen in verschiedenen Versuchsreihen beobachtet:

$$H_{0-5000} = 0{,}9 \quad 1{,}0 \quad 0{,}4$$
$$O_{0-5000} = 0{,}4 \quad 0{,}6 \quad 0{,}6.$$

Der Unterschied der Hp. ist durch den Luftzutritt merklich geworden, während derjenige der Op. abgenommen hat.

Bei Polarisirung durch 1 Chromsäureelement waren im luftleeren wie im lufthaltigen Voltameter Hp. und Op. immer nur wenig voneinander verschieden, wobei bald die Hp., bald die Op. die grössere war. Bei längerer Polarisirung nahm die Hp. nur wenig ab und die Op. zu.

Wenn kein Rheostatenwiderstand eingeschaltet war, so wurde die Gesammtpolarisation der polarisirenden Kraft nahe gleich, der Unterschied betrug meist weniger als 2 Proc.

Versuche über die Grösse von $H_{0-5000}$ und $O_{0-5000}$ im luftleeren Voltameter liegen nicht vor. Im lufthaltigen Voltameter nahm bei Einschaltung von $W = 5000$ S.-E. die Polarisation der Kathode um 8,5 und 10,5, die der Anode um 5,0 und 5,6 ab, sodass bei $W = 5000$ die Gesammtpolarisation der electromotorischen Kraft des Elements um etwa 7 Proc. nachstand.

Die Polarisirung durch 1 Chromsäureelement währte bei Luftleere des Voltameters immer nur sehr kurze Zeit, weil es sonst Wochen dauerte, bis die Polarisation der Kathode verschwunden war. Dagegen wurde durch 1 Daniell öfters mehrere Stunden lang polarisirt, ohne dass die Hp. nachher einer so langen Zeit zum Verschwinden bedurft hätte.

Das Verhältniss der Polarisationen, welcher bei beginnender Wirkung eines Chromsäureelementes bereits bestehen, ist auf das Verhältniss der durch das Chromsäureelement erzeugten Polarisationen von einigem Einfluss. Als z. B. $H = 16$, $O = 0$ war, erzeugte das Chromsäureelement die Polarisationen $H = 110{,}9$, $O = 129{,}3$. Diese verschwanden in $82^{min}$ bis auf $H = 80$, $O = 17$. Eine neue Polarisirung durch das Chromsäureelement ergab darauf $H = 114{,}4$,

O = 127,5. Es war also entsprechend dem schon vor der zweiten Polarisirung grösseren Verhältniss H/O jetzt auch während derselben H/O grösser, als bei der ersten Polarisirung.

2. Von den Beobachtungen, welche über das Verschwinden der Polarisationen angestellt wurden, will ich zuerst diejenigen beschreiben, bei welchen die Electroden voneinander isolirt waren, und von diesen wieder zuerst die mit luftleerem Voltameter angestellten (Tab. 2—10). In den Curventafeln sind die Zeiten Abscissen, die Polarisationen Ordinaten.

Tab. 2. Luftleeres Voltameter (*b*), $15^{min}$ lang durch 1 Daniell polarisirt. Die Beobachtungsreihe ist — wie auch im Folgenden noch öfters geschehen wird, um die Tabellen keinen zu grossen Raum einnehmen zu lassen — zusammengezogen, indem zeitlich und numerisch benachbarte Werthe zum Mittel vereinigt sind (Fig. 1).:

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 70,4 | 70,0 | 69,3 | 68,6 | 67,7 | 66,8 | 65,7 | 65,0 | 63,8 | 62,2 |
| $t^{min}$ | 36 | 40 | 44 | 48 | 52 | 56 | 60 | 67 | 71 | 75 |
| H | 60,6 | 58,5 | 56,8 | 54,9 | 53,3 | 52,1 | 51,0 | 48,9 | 48,0 | 46,7 |
| $t^{min}$ | 79 | 83 | 87 | 90 | 92 | 94 | 96 | 98 | 100 | 102 |
| H | 45,1 | 43,2 | 40,8 | 38,3 | 36,6 | 34,2 | 31,8 | 29,3 | 27,2 | 25,1 |

Die Hp. nimmt vom Augenblicke der Unterbrechung an eine Zeit lang mit constanter kleiner Geschwindigkeit ab. Dann nimmt sie rascher ab, wieder langsamer, und endlich wächst die Abnahmegeschwindigkeit nochmals zu einem Maximum an, um danach wieder langsamer zu fallen. Das erste Maximum tritt bei einer Grösse der restirenden Hp. von 0,42 Daniell mit 0,6 Scalenth. pro Minute, das zweite bei 0,25 Daniell mit 1,2 Scalenth. pro Minute ein.

Tab. 3. Zwei Tage später waren beide Electroden polarisationsfrei. Es wurde jetzt dasselbe Voltameter durch 1 Daniell nur $1^{min}$ lang polarisirt[1]) (Fig. 2):

1) Der trotz der kürzeren Dauer der Polarisirung hier kleinere Werth der Hp. ist Folge geringerer Empfindlichkeit des Electrometers.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 4 | 7 | 11 | 15 | 19 | 23 | 27 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 63,4 | 61,7 | 60,3 | 59,0 | 58,5 | 57,2 | 54,7 | 52,8 | 50,0 |
| $t^{min}$ | 31 | 35 | 38 | 40 | 42 | 44 | 46 | 49 | 53 |
| H | 47,5 | 45,0 | 43,3 | 42,5 | 40,9 | 38,4 | 36,5 | 33,7 | 28,2 |
| $t^{min}$ | 57 | 61 | 65 | 69 | 73 | 77 | 81 | 85 | 89 |
| H | 23,6 | 19,8 | 16,8 | 14,5 | 12,9 | 11,1 | 10,0 | 9,1 | 8,2 |

Die Abnahmegeschwindigkeit sinkt hier zuerst bis auf einen kleinen Werth, nimmt wieder zu und bleibt einige Zeit constant (1. Maximum, Mitte desselben bei H=0,41 Daniell), nimmt kurze Zeit ab, steigt wieder (2. Maximum, Mitte desselben bei H = 0,25 Daniell) und sinkt endlich bis zum völligen Verschwinden der Hp. ab. Auch jetzt ist die Höhe des ersten Maximums (0,8 Scalenth. pro Minute) geringer, als die des zweiten (1,5 Scalenth. pro Minute).

Tab. 4. Das luftleere Voltameter (*b*) wurde während $3^h$ durch 1 Daniell polarisirt, und dann das Verschwinden der Hp beobachtet. Ich gebe aus der Beobachtungsreihe nur einen Auszug, welcher dadurch entstand, dass die nach den Beobachtungen gezeichnete Curve in Abschnitte mit deutlich unterschiedenem Gefälle eingetheilt wurde.

| Minuten | Abnahme von | Abnahme pro Minute | Minuten | Abnahme von | Abnahme pro Minute |
|---|---|---|---|---|---|
| | Scalenth. | Scalenth. | | Scalenth. | Scalenth. |
| 0—5 | 74,4—72,6 | 0,36 | 85—144 | 62,0—56,2 | 0,10 |
| 5—15 | 72,6—71,7 | 0,09 | 144—226 | 56,2—39,4 | 0,20 |
| 15—45 | 71,7—67,0 | 0,16 | 226—238 | 39,4—31,7 | 0,64 |
| 45—85 | 67,0—62,0 | 0,12 | 238—270 | 31,7—18,8 | 0,40 |

Es treten also auch nach der langen Polarisirung durch 1 Daniell zwei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit ein; das erste bei einer Grösse der restirenden Hp. von 0,42 Daniell, das andere bei 0,22 Daniell. Bei letzterem ist die Abnahme wieder stärker als bei ersterem.

Tab. 5. Das luftleere Voltameter (*b*) wurde $4^h$ lang durch 1 Daniell polarisirt, und dann das Verschwinden der Op. beobachtet. O = 72,5, H = 70,8 (Fig. 3):

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 72,5 | 64,6 | 59,0 | 52,1 | 47,0 | 43,3 | 40,3 | 37,8 | 36,1 | 34,2 |
| $t^{min}$ | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 | 32 | 34 | 36 |
| O | 32,9 | 31,4 | 30,2 | 29,2 | 28,6 | 27,7 | 27,0 | 26,6 | 25,9 | 25,4 |
| $t^{min}$ | 40 | 46 | 52 | 58 | 64 | 70 | 76 | 80 | | |
| O | 24,4 | 23,3 | 21,9 | 20,9 | 20,0 | 19,4 | 18,6 | 18,1 | | |

Die Hp. betrug nach $82^{min}$ noch 66,2 Scalenth. Die Abnahme der Op. ist eine continuirlich verzögerte.

Tab. 6. Das luftleere Voltameter (*b*) wurde, nachdem die Wirkung früherer Polarisirungen durch 1 Daniell vollständig verschwunden waren, $40^{sec}$ lang durch 1 Chromsäureelement polarisirt.

Die angegebenen Werthe der Hp. sind — mit Ausnahme der drei ersten — die Mittel aus mehreren Beobachtungen, welche kurz vor und nach dem dabei bemerkten Zeitpunkt angestellt waren (Fig. 4):

| $t$ | 0′ | 1′ | 3′ | 15′ | 35′ | 55′ | 75′ | 95′ | 178′ | 283′ | 410′ | $22^h\ 14'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 107,8 | 87,5 | 86,5 | 85,9 | 85,5 | 85,1 | 84,7 | 84,3 | 82,5 | 81,1 | 80,2 | 75,0 [1]) |
| $t$ | $24^h\ 14'$ | $25^h\ 29'$ | $29^h\ 30'$ | $30^h\ 11'$ | $32^h\ 55'$ | $46^h\ 44'$ | $49^h\ 16'$ | $53^h\ 21'$ | $54^h\ 45'$ | $56^h\ 26'$ | $70^h\ 2'$ | |
| H | 74,0 | 73,5 | 66,3 | 66,4 | 62,8 | 57,1 | 56,4 | 51,7 | 50,0 | 45,7 | 5,3 | |

Die Hp. nahm also in der ersten Minute um etwa ein Fünftel ihres Werthes ab und änderte sich dann während fast $3^h$ nur um durchschnittlich 0,02 Scalenth. pro Minute. In den folgenden $20^h$ war die Abnahme ebenfalls noch sehr klein, dann während einiger Stunden stärker, wieder geringer und nochmals stärker. Das nun folgende Maximum der Abnahmegeschwindigkeit fiel in die Nacht und wurde deshalb nicht beobachtet. Das erste Maximum lag bei einer Hp. = 0,49 Daniell und betrug 0,03 Scalenth. pro Minute.

Tab. 7. Das luftleere und polarisationsfreie Voltameter (*b*) wurde $5^{min}$ lang durch 1 Chromsäureelement polarisirt, und dann das Verschwinden der Op. beobachtet (Fig. 5):

1) Die Op. war vollkommen verschwunden.

A.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 128,2 | 103,4 | 100,5 | 98,5 | 96,3 | 93,5 | 90,5 | 88,0 | 85,2 | 82,7 |
| $t^{min}$ | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 |
| O | 80,2 | 77,5 | 74,6 | 71,9 | 69,0 | 65,1 | 61,4 | 57,8 | 53,8 | 50,6 |
| $t^{min}$ | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 | 57 |
| O | 47,2 | 44,2 | 41,4 | 39,2 | 36,9 | 35,1 | 33,8 | 32,3 | 30,8 | 29,3 |
| $t^{min}$ | 59 | 61 | 63 | 65 | 67 | 69 | 71 | | | |
| O | 28,0 | 26,8 | 25,1 | 24,1 | 23,1 | 22,0 | 21,1 | | | |

Nun wurde das Voltameter sogleich von neuem durch das Chromsäureelement auf 1 $^{min}$ geschlossen, und wieder das Verschwinden der Op. untersucht. Fig. 6. In derselben ist die Abscissen (Zeiten)-Axe um 10 Scalenth. nach oben verlegt zu denken.

B.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 126,5 | 101,5 | 98,0 | 95,1 | 92,5 | 90,4 | 88,2 | 85,9 | 83,7 | 81,6 |
| $t^{min}$ | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 |
| O | 80,0 | 78,1 | 75,5 | 73,0 | 69,2 | 65,8 | 62,1 | 58,0 | 54,3 | 50,7 |
| $t^{min}$ | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 | 57 |
| O | 47,3 | 44,2 | 41,7 | 39,3 | 37,2 | 35,7 | 34,0 | 32,5 | 30,8 | 28,9 |
| $t^{min}$ | 59 | 61 | 63 | 65 | 67 | 69 | 71 | 73 | 75 | 77 |
| O | 27,1 | 25,4 | 24,0 | 22,7 | 21,5 | 20,3 | 19,6 | 19,1 | 18,4 | 18,1 |

Die Op. nimmt in den beiden Reihen im grossen und ganzen gleich schnell ab. Im einzelnen jedoch ist der Verlauf der Abnahme ein etwas verschiedener, wie bei der Betrachtung der Curven sofort auffällt: Nach der ersten Polarisirung sank die Abnahmegeschwindigkeit rasch auf ein Minimum, stieg wieder sehr schnell auf ein Maximum, nahm nochmals ab, um wieder und zwar zu einem höheren Werthe als vorhin anzusteigen. Von diesem zweiten Maximum ging sie dann continuirlich herunter, zuerst schnell, dann eine Zeit lang langsamer — geradliniges Stück der Curve —, darauf wieder rascher. Das erste Maximum tritt bei einer Grösse der restirenden Op. = 0,66 Daniell, das zweite bei

Op. = 0,42 Daniell ein. Nach der zweiten Polarisirung ist das erste Maximum nicht mehr erkennbar, das zweite liegt wieder bei O = 0,42 Daniell, tritt aber jetzt mehr hervor. Bei kleinen Werthen zeigt sich eben da, wo nach der ersten Polarisirung die Abnahme der Zeit etwa proportional erfolgte, jetzt nochmals ein schwaches Maximum der Abnahmegeschwindigkeit; dasselbe liegt bei O = 0,21 Daniell.

Die hier genauer geschilderten Erscheinungen treten bei öfterer Wiederholung mit einer bemerkenswerthen Constanz ein. Man vergleiche auch die Curven Fig. 7 und 8, welche ebenfalls das Verschwinden einer Op. darstellen. Siehe später.

72 Stunden nach Ausschaltung des Chromsäureelements betrug die Hp. noch 0,573 Daniell. Es wurde nun das fernere Verschwinden derselben gemessen. Die Zeit ist in Stunden, die Polarisation der Kathode in Daniells (1 Daniell = 1000) angegeben. Fig. 9.

C.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^h$ | 72 | 78 | 95 | 103 | 119 | 127 | 143 | 151 | 168 | 173 |
| H | 573 | 573 | 567 | 568 | 561 | 557 | 548 | 548 | 535 | 531 |
| $t^h$ | 191 | 200 | 215 | 222 | 239 | 247 | 263 | 271 | 287 | 295 |
| H | 528 | 519 | 506 | 505 | 492 | 486 | 470 | 468 | 446 | 428 |
| $t^h$ | 311 | 319½ | 335 | 345 | 360 | 368 | 384 | 393 | 408 | 419 |
| H | 417 | 414 | 409 | 400 | 392 | 388 | 376 | 373 | 370 | 368 |
| $t^h$ | 432 | 441½ | 456 | 464½ | 481½ | 488½ | 505 | 513 | 527½ | 536½ |
| H | 357 | 355 | 343 | 345 | 325 | 321 | 308 | 305 | 289 | 271 |
| $t^h$ | 552½ | 561½ | 576 | 584 | 600½ | 609½ | 624½ | 633 | | |
| H | 222 | 201 | 178 | 153 | 151 | 147 | 120 | 135 | | |

Während der ganzen Beobachtungszeit von 23 Tagen wurde das Voltameter sorgfältig vor jeder Bewegung bewahrt. Auch die Temperatur des Zimmers, welches durch einen Füllofen beständig geheizt war, wurde innerhalb weniger Grade constant gehalten. Trotzdem konnte die Ursache für die bisweilen — namentlich bei den kleinsten Werthen — unregelmässige Gruppirung der Curvenpunkte nur in Temperaturschwankungen liegen, wie der vierte Abschnitt evident zeigen wird.

Diese in wenigen Minuten durch 1 Chromsäureelement im luftleeren Voltameter erzeugte Hp. verschwindet also ganz ausserordentlich langsam. Auch dann aber treten zwei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit auf, das eine bei H = 0,445 Daniell mit 0,004 sc. pro Min., das zweite bei H = 0,245 Daniell mit 0,007 sc. pro Min.

---

Alle bis dahin angeführten Beobachtungen beziehen sich auf die nämliche Evacuirung, bei welcher, wie ich nach mehreren Erscheinungen, namentlich nach der sehr langsamen Abnahme der Hp., urtheile, das Voltameter sehr gut luftfrei war. Fasse ich sämmtliche, mit dieser Evacuirung erhaltene Resultate zusammen, so ergibt sich, dass beim Verschwinden der Hp. stets zwei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit auftreten, von denen das erste, kleinere, bei einer restirenden Hp. = durchschnittlich 0,434 Daniell, das andere grössere bei im Mittel 0,249 Daniell liegt. Diesen Maximis gehen zwei Minima bei im Mittel H = 0,50 und H = 0,37 Daniell vorher. Diese Werthe scheinen von der Intensität der Polarisirung, mag dieselbe durch 1 Daniell oder durch 1 Chromsäureelement während kürzerer oder längerer Zeit bewirkt sein, durchaus unabhängig. Dagegen schiebt sich mit wachsender Intensität der Polarisirung der Zeitpunkt ihres Eintritts hinaus, auch nehmen sie an Höhe ab, wie denn überhaupt die Abnahmegeschwindigkeit kleiner wird.

Die Beobachtungen über das Verschwinden der Op. weisen ein immer auftretendes Maximum der Abnahmegeschwindigkeit auf, welches bei durchschnittlich O = 0,42 Daniell liegt, und ein anderes bei im Mittel O = 0,64 Daniell, das sich nur dann zeigte, wenn seit der nächst vorhergegangenen Polarisirung eine längere Zeit verstrichen war.

Fehlt das Maximum bei O = 0,64 Daniell, so tritt dafür das bei O = 0,42 Daniell liegende mehr hervor, indem ihm dann eine Periode sehr viel kleinerer Abnahme vorhergeht, wie das namentlich aus den Curven Fig. 7 und 8 ersichtlich ist, von denen die erstere das Verschwinden der Op. im luftleeren Voltameter nach einer Polarisirung von

10 min Dauer durch 1 Chromsäureelement, die andere das Verschwinden nach einer dieser unmittelbar folgenden von 4 min Dauer darstellt.[1])

Ausser den beiden genannten Maximis der Abnahmegeschwindigkeit zeigen aber fast alle Beobachtungen noch ein drittes bei O = 0,21 Daniell. Dieses Maximum wird bisweilen nur angedeutet durch eine bei derselben Grösse der restirenden Op. erfolgende der Zeit proportionale Abnahme.

Die Lage aller drei Maxima der Abnahmegeschwindigkeit bei der Op. war eine sehr constante.

Sie traten sämmtlich nur nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement, nicht aber nach selbst mehrstündiger Polarisirung durch 1 Daniell auf, wohl bemerkt bei derjenigen Evacuirung des Voltameters, auf welche allein sich alle bis jetzt angeführten Beobachtungen beziehen.

Die Maxima der Abnahmegeschwindigkeit scheinen nun durch den Grad der Luftleere des Voltameters stark beeinflusst zu werden. Die folgenden drei Tabellen beziehen sich auf eine andere Evacuirung.

Tab. 8. Durch 1 Chromsäureelement wurde 9 min lang polarisirt, und darauf das Verschwinden der Hp. beobachtet. Das Folgende ist ein Auszug aus der Beobachtungsreihe. Fig. 10.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 15 | 26 | 41 | 55 | 68 | 74 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 122,2 | 96,1 | 94,6 | 94,2 | 92,3 | 90,7 | 88,4 | 85,9 | 82,8 | 80,9 |

| $t^{min}$ | 80 | 86 | 92 | 98 | 104 | 110 | 116 | Die Reihe musste hier |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 78,5 | 75,4 | 72,1 | 69,1 | 66,6 | 64,7 | 62,6 | abgebrochen werden. |

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit liegt bei H = 0,57 Daniell.

Tab. 9. Durch 1 Chromsäureelement war während 3 min polarisirt worden. Der Verlauf der Op. ist in Fig. 17 dargestellt, der der Hp. in Fig. 11.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 109,0 | 75,0 | 68,0 | 56,3 | 45,6 | 32,2 | 22,0 | 16,2 | 12,9 |

| $t^{min}$ | 20 | 35 | 55 | 72 | 94 | 120 | 148 | 172 | 262 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 87,0 | 85,2 | 82,9 | 81,3 | 79,1 | 76,2 | 72,5 | 69,0 | 53,9 |

| $t^{min}$ | 284 | 302 | 321 | 337 | 349 | 363 | 377 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 49,2 | 44,9 | 40,1 | 35,5 | 31,8 | 27,5 | 23,8. |

1) Für die Curve Fig. 8 ist die Abscissen (Zeiten)-Axe um 10 sec. nach oben zu verlegen.

Die Op. weist ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit bei O = 0,30 Daniell, die Hp. ein solches bei H = 0,24 Daniell auf.

Tab. 10. Durch 1 Daniell wurde während 5 min polarisirt, dann, als noch H > O war, unterbrochen, und das Verschwinden der Hp. beobachtet. Fig. 12.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 68,7 | 62,2 | 58,6 | 56,5 | 54,4 | 52,4 | 50,4 | 48,3 | 46,2 |
| $t^{min}$ | 17 | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 |
| H | 44,2 | 41,9 | 39,4 | 37,2 | 35,0 | 32,8 | 31,1 | 29,7 | 28,1 |
| $t^{min}$ | 35 | 37 | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | |
| H | 26,8 | 25,7 | 24,9 | 23,6 | 22,7 | 21,9 | 21,2 | 20,5. | |

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit liegt bei H = 0,36 Daniell.

Ich unterlasse die Anführung weiterer Versuche und gebe gleich das Resultat aus allen.

Wenn die Evacuirung des Voltameters keinen sehr hohen Grad erreicht — worauf aus der rascheren Abnahme der Hp. geschlossen werden kann —, so tritt nach Polarisirung durch 1 Daniell nur ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit auf, welches durchschnittlich bei H = 0,4 Daniell, also dem bei vollkommenerer Evacuirung als erstes beobachteten Maximum ziemlich nahe liegt.

Nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement findet sich ausser dem eben genannten noch ein zweites bei H = 0,25 Daniell liegendes Maximum, nach öfterer Polarisirung aber beobachtet man das letztere allein, welches demnach dieselbe Lage hat, wie das bei besserer Evacuirung als zweites erhaltene.

Mehrmals wurde aber auch noch ein Maximum bei H = 0,57 Daniell beobachtet, jedoch niemals gleichzeitig mit dem bei H = 0,4 Daniell liegenden.

Bei dem Verschwinden der Op. wurde höchstens — und nur nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement — ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit beobachtet, dessen Lage zwischen O = 0,3 und O = 0,4 Daniell schwankte, also zwischen die in den früheren Reihen als zweites und drittes

beobachteten Maxima fiel. Ein Maximum, dessen Lage etwa mit derjenigen des früheren ersten — immer nur bedingungsweise auftretenden — übereingestimmt hätte, wurde nicht gefunden.

---

Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf ein luftgesättigtes Voltameter.

Tab. 11. Durch 1 Daniell war während 5 h polarisirt worden. Fig. 13.

| $t^{sec}$ | 0 | 10 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 240 | 300 | 360 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 42,0 | 32,2 | 27,0 | 24,0 | 22,0 | 20,6 | 19,4 | 18,6 | 17,0 | 15,8 | 14,8 |

Die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. sank continuirlich.

Nach dieser 6 min langen Unterbrechung wurde nochmals während 15 min polarisirt, und darauf das Verschwinden der Op. beobachtet. Fig. 14.

| $t^{min}$ | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 98,4 | 88,9 | 82,7 | 79,5 | 77,0 | 75,4 | 74,0 | 72,7 | 71,2 | 70,0 |
| $t^{min}$ | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 |
| O | 68,4 | 66,8 | 65,1 | 63,6 | 62,3 | 60,5 | 58,7 | 57,0 | 54,8 | 52,5 |
| $t^{min}$ | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 | 57 |
| O | 50,5 | 48,2 | 46,0 | 43,8 | 41,5 | 39,6 | 37,8 | 36,3 | 34,6 | 33,6 |
| $t^{min}$ | 59 | 63 | 69 | 75 | 81 | 87 | 92 | | | |
| O | 32,3 | 30,6 | 28,8 | 27,4 | 26,0 | 25,1 | 24,0 | | | |

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit liegt bei O = 0,36 Daniell.

Tab. 12. Ein Chromsäureelement hatte während 11 min polarisirt. Fig. 15.

| $t^{min}$ | 0 | 0,3 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 111,1 | 84,6 | 79,7 | 74,8 | 71,7 | 68,9 | 66,4 | 63,9 | 61,6 | 59,2 |
| $t^{min}$ | 17 | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 |
| O | 57,4 | 55,7 | 54,1 | 52,4 | 50,7 | 48,2 | 45,4 | 42,5 | 39,2 | 36,2 |
| $t^{min}$ | 37 | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 |
| O | 33,4 | 30,2 | 27,7 | 25,4 | 23,3 | 21,1 | 19,5 | 18,2 | 16,5 | 15,4 |

Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit tritt bei O = 0,29 Daniell auf.

Tab. 13. Durch 1 Chromsäureelement war 10 min lang polarisirt worden. Fig. 16.

| $t^{min}$ | 0 | 0,5 | 1 | 3 | 5 | 9 | 15 | 21 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 127,5 | 100,8 | 100,0 | 98,6 | 98,3 | 97,4 | 96,2 | 94,8 | 91,0 |
| $t^{min}$ | 37 | 39 | 41 | 43 | 45 | 47 | 49 | 51 | 53 |
| H | 90,1 | 88,7 | 86,9 | 84,3 | 81,3 | 78,8 | 76,7 | 75,1 | 73,5 |
| $t^{min}$ | 55 | 57 | 59 | 61 | 78 | 97 | 117 | 134 | 182 |
| H | 72,1 | 71,0 | 70,1 | 69,0 | 62,3 | 56,5 | 51,7 | 49,4 | 44,3 |

Die Reihe musste nach 182 min abgebrochen werden. Ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit liegt bei H = 0,61 Daniell.

Bei Berücksichtigung aller Beobachtungen ergibt sich folgendes Resultat:

Die Hp., welche 1 Daniell selbst nach langer Wirkungsdauer in einem luftgesättigten Voltameter erzeugt hat, verschwindet immer mit continuirlich abnehmender Geschwindigkeit.

Bei der durch 1 Chromsäureelement erzeugten Hp. zeigt sich vielfach, nicht immer, ein stark hervortretendes Maximum, wenn die Hp. auf etwa H = 0,6 Daniell gesunken ist. Ferner findet sich häufig noch ein zweites aber schwaches Maximum bei H = 0,25 Daniell. Fehlen diese Maxima einmal, so treten statt und an der Stelle derselben längere Perioden ein, in welchen die Abnahmegeschwindigkeit constant ist.

Die Op. verschwindet im luftgesättigten Voltameter mit einem Maximum der Abnahmegeschwindigkeit, welches zwischen O = 0,41 Daniell und O = 0,28 Daniell als extremen Werthen und sowohl nach 1 Daniell, wie nach 1 Chromsäureelement auftritt — während im luftleeren Voltameter nach Polarisirung durch 1 Daniell kein Maximum beobachtet war. Die Lage dieses Maximums scheint mit der Intensität der Polarisirung zu variiren, mit deren Zunahme es nach kleineren Werthen der restirenden Op. rückt.

Sämmtliche Beobachtungen lassen mit grosser Wahrscheinlichkeit folgenden Schluss über den Einfluss zu, welchen Luftgehalt des Voltameters auf die Art des Verschwindens der Polarisationen ausübt:

H-Polarisation. Bei einer Grösse der restirenden Hp. von etwa 0,6 Daniell tritt ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit nur bei Vorhandensein eines nicht zu kleinen Luftgehalts auf. Maxima bei etwa H = 0,4 und 0,25 Daniell dagegen finden sich deutlich nur bei kleinem und kleinstem Luftgehalt. Beide zusammen sind häufig nicht in derselben Beobachtungsreihe vertreten, sondern das bei H = 0,4 Daniell liegende wird besser nach schwächerer, das bei H = 0,25 Daniell dagegen besser nach stärkerer Polarisirung beobachtet.

Ferner, wenn sich das Maximum bei H = 0,4 Daniell zeigt, fehlt das bei H = 0,6 Daniell liegende und umgekehrt.

O-Polarisation. Ein — wenig ausgeprägtes — Maximum der Abnahmegeschwindigkeit bei O = etwa 0,6 Daniell tritt nur bei minimalem Luftgehalt ein und auch dann nur, wenn die betreffende Polarisirung nicht rasch auf eine frühere folgte. Zwei weitere Maxima bei etwa O = 0,4 und O = 0,2 Daniell finden sich bei minimalem Luftgehalt, während bei grösserem Luftgehalt statt der beiden nur eins sich zeigt, das zwischen O = 0,4 und 0,2 Daniell liegt und sich allem Anschein nach mit zunehmender Intensität der Polarisirung nach kleineren Werthen der restirenden Op. verschiebt. Je grösser der Luftgehalt, eine desto weniger starke Polarisirung ist erforderlich, damit ein zwischen O = 0,2 und O = 0,4 Daniell liegendes Maximum erscheint.

---

Man kann noch die Frage stellen, welche von den beiden Polarisationen rascher verschwindet? Darauf ist zu antworten, dass im luftleeren Voltameter die Hp. immer viel langsamer als die Op. abnimmt. Im lufthaltigen Voltameter dagegen fällt nach einer geringeren Intensität der Polarisirung — 1 Daniell oder auch 1 Chromsäureelement während kurzer Zeit — die Hp. etwas rascher als die Op. ab, während nach einer intensiveren Polarisirung — 1 Chromsäureelement während längerer Zeit — auch jetzt die Hp. langsamer als die Op. verschwindet. Es steht ausser Zweifel, dass Luftgehalt des Voltameters ein schnelleres Verschwinden der Hp. ver-

ursacht; ob er auf die Abnahme der Op. ebenfalls Einfluss hat, bleibt unentschieden.

3. Ueber das Verschwinden der Polarisationen bei verbundenen Electroden wurde nur ein Versuch angestellt, bei welchem das lufthaltige Voltameter durch 1 Chromsäureelement während einiger Minuten polarisirt wurde. Die Polarisationen waren H = 97, O = 101. Wurde das Element entfernt, zugleich aber die Electroden miteinander verbunden, so blieb an der Kathode eine Hp. bestehen, an der Anode aber verschwand fast augenblicklich die Op., und es entstand eine zunehmende Hp., welche derjenigen an der Kathode bald an Grösse gleich wurde. Im Folgenden ist eine normale Polarisation durch ein vorgesetztes +, eine anomale durch − bezeichnet, und die Zeit vom Moment der Ausschaltung des Elementes und der Verbindung der Electroden an gezählt.

| $t^{sec}$ | 30 | 60 | 180 | 240 |
|---|---|---|---|---|
| Anode | −64,0 | −67,7 | — | −71,0 |
| Kathode | — | — | +70,5 | — |

Es änderte sich also bei der Verbindung der Electroden die Polarisation der Kathode um 27 Scalenth. die der Anode dagegen um 171 Scalenth. Wurde die Verbindung der Electroden gelöst, so nahm die Hp. der Anode zuerst langsam, dann rascher — das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit trat bei H = 0,34 Daniell ein — und endlich wieder langsamer ab, war nach 110 sec verschwunden und ging dann in eine Op. über. Die Hp. der Kathode nahm etwas zu und betrug 3 min nach der Isolirung der Electroden + 78,5 Scalenth.

Der Versuch beweist, dass trotz raschen Verschwindens der Potentialdifferenz zwischen den verbundenen Electroden eine jede derselben noch eine hohe Polarisation besitzt, welche an der Kathode von normalem, an der Anode von anomalem Vorzeichen und derjenigen der Kathode an Grösse gleich ist.

4. Den Einfluss der Temperatur hatte ich bei den Untersuchungen über die Polarisation von Platin- und Goldelectroden vorläufig ausser Acht gelassen. Auch bei den Versuchen mit Palladium habe ich denselben nur in einer einzigen Richtung festgestellt, und auch da nur qualitativ.

Es hatten sich nämlich bei der Beobachtung einer sehr langsam abnehmenden Hp. — cf. Tab. 7 C. — Unregelmässigkeiten gezeigt, welche allein auf Schwankungen der Temperatur zurückgeführt werden konnten.

Deshalb wurden einige Versuche zur Ermittelung des etwaigen Einflusses angestellt, welchen eine Aenderung der Temperatur des Voltameters auf die H- und O-Polarisation während ihres Verschwindens ausübt.

Die Erwärmung des Voltameters geschah meist in einfachster Weise über der Bunsen'schen Flamme. Eine Temperaturbestimmung wurde nicht gemacht.

Bei den folgenden Beobachtungen war das Voltameter luftleer und — nachdem es schon früher mehrfach polarisirt worden war — $5^{sec}$ lang mit 1 Chromsäureelement in Verbindung gewesen. Die Zeit ist von der Ausschaltung des Chromsäureelementes an gezählt.

Tabelle 14.

| $t^{min}$ | Hp. | $t^{min}$ | Hp. | $t^{min}$ | Hp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 68,6 | V. erwärmt | | $23^h$ $48^m$ | 19,7 |
| Voltam. geschüttelt | | 50 | 54,4 | 50 | 19,5 |
| 3 | 64,6 | 52 | 54,6 | 57 | 18,8 |
| V. erwärmt | | 80 | 54,3 | 24 11 | 17,9 |
| 7 | 61,0 | 380 | 50,7 | V. $10^m$ lang ins Freie ($-5^0$) gelegt | |
| 9 | 60,9 | V. erwärmt | | $24^h$ $25^m$ | 15,0 |
| 11 | 60,8 | 385 | 50,4 | 29 | 14,5 |
| 13 | 60,7 | 387 | 50,4 | 35 | 14,7 |
| V. erwärmt | | $23^h$ | 19,4 | V. erwärmt | |
| 18 | 57,4 | V. erwärmt | | $24^h$ $39^m$ | 24,0 |
| 20 | 57,4 | $23^h$ $4^m$ | 25,3 | 41 | 25,2 |
| V. geschüttelt | | 6 | 26,6 | 43 | 25,3 |
| 23 | 55,2 | 8 | 26,7 | 47 | 24,9 |
| 25 | 55,9 | 10 | 26,8 | 25 0 | 21,4 |
| 27 | 56,0 | 12 | 26,4 | 29 0 | 11,9 |
| 29 | 55,8 | 14 | 25,9 | 46 0 | 7,6 |
| V. $7^{min}$ lang ins Freie ($-4^0$) gelegt | | 16 | 25,4 | V. erwärmt | |
| | | 18 | 24,9 | $46^h$ $4^m$ | 12,1 |
| 39 | 53,9 | 20 | 24,5 | 6 | 13,1 |
| 41 | 54,5 | 34 | 21,5 | 8 | 13,5 |
| 43 | 55,2 | 36 | 21,0 | 10 | 13,7 |
| 45 | 55,2 | 38 | 20,7 | | |

Nach der letzten Beobachtung, welche H = 13,7 ergeben hatte, wurde das Voltameter geöffnet und mit Luft durchschüttelt. Dann war sogleich H = 4,2, stieg aber, nachdem das Voltameter während $^1/_2{}^h$ im Luftbade einer Temperatur von etwa 40° ausgesetzt worden war, wieder auf H=8,7 und nahm mit sinkender Temperatur in $3^{min}$ bis auf H=6,6 wieder ab.

Derartige Beobachtungen ergaben folgendes Resultat:

Schütteln des Voltameters vermindert die Hp. ein wenig.[1]) Die Wirkung einer Temperaturerhöhung ist entgegengesetzt, je nachdem sie bei noch grossen oder bei schon kleinen Werthen der Hp. erfolgt: im ersteren Falle nimmt die Hp. infolge Erwärmung des Voltameters ab, im letzteren zu. Dabei tritt ein Maximum nicht sofort ein. Nach Erreichung desselben nimmt die Hp. — wohl gleichzeitig mit sinkender Temperatur wieder ab. Erniedrigung der Temperatur hat eine Abnahme der Hp. zur Folge.

Eine Zunahme der Hp. bei Temperaturerhöhung trat jedoch nur dann ein, wenn das Voltameter luftleer oder wenigstens in diesem Zustande polarisirt worden war. Bei lufthaltigem Voltameter nahm — ausgenommen wenn die Polarisirung noch bei Luftleere erfolgt war — die Hp. bei Erwärmung ab. Die Op. nahm mit zunehmender Temperatur stets ab.

5. Während bei den bisherigen Versuchen eine Electrode entweder ausschliesslich als Anode oder ausschliesslich als Kathode benutzt wurde, wechselte bei den nun zu beschreibenden die Richtung der Polarisirung.

Diese Versuche dienen zur Bestimmung des Einflusses, welchen eine Hp. auf eine Op. und umgekehrt ausübt, wenn beide an derselben Electrode haften.

Sämmtliche Beobachtungen, von denen ich einige zur Erläuterung zahlenmässig anführe, sind mit lufthaltigen Voltametern angestellt.

1) Die Feststellung der Wirkung einer blossen Bewegung war zunächst nöthig, weil bei der angewendeten Methode mit einer Temperaturänderung des Voltameters eine Bewegung desselben immer verbunden war.

Diejenige Richtung, in welcher am häufigsten und am längsten polarisirt ist, werde als die normale, die andere, in welcher immer nur auf kürzere Zeit polarisirt wurde, als die entgegengesetzte oder anomale bezeichnet. Die Benennungen Anode und Kathode beziehen sich immer auf die normale Richtung. Das Vorzeichen + bedeutet eine normale (an der Kathode H-, an der Anode O-) Polarisation, das Zeichen − eine anomale (an der Kathode O-, an der Anode H-) Polarisation.

Ist kürzere oder längere Zeit durch 1 Daniell polarisirt — womit $H<O$ geworden ist —, und polarisirt man darauf in der entgegengesetzten Richtung, sodass die Anode zur Kathode und umgekehrt wird, so erscheint (an der Anode) eine gegen früher kleinere Hp. und (an der Kathode) eine grössere Op. Diese nimmt langsam ab, jene zu. Die Gesammtpolarisation hat etwa die gleiche Höhe wie vorher.

Wird unterbrochen, so zeigt die Anode wieder eine normale (O-) Polarisation, die Kathode dagegen eine anomale (also ebenfalls O-) Polarisation.

Bei Rückkehr zur normalen Richtung der Polarisirung nähern sich die Polarisationswerthe den bei der gleichen Richtung vorher erhaltenen wieder an.

Tab. 15. Durch 1 Daniell war $6^h$ lang polarisirt worden: $H = 33{,}9$, $O = 73{,}4$.

Richtung der Polarisirung gewechselt:

| | | |
|---|---|---|
| | Kath. −93,8, | An. −13,4. |
| Nach $50^{min}$: | „ −90,4, | „ −16,7. |
| Unterbrochen: | „ −62, | „ + 5,6. |

In normaler Richtung polarisirt:

| | | |
|---|---|---|
| | Kath. +24,2, | An. +82,2. |
| Nach $10^{min}$: | „ +27,6, | „ +79,2. |

Polarisirt man durch 1 Chromsäureelement nur wenige Minuten, so erscheint beim Wechseln der Richtung an der Kathode eine zunehmende Op., welche bald grösser, und an der Anode eine abnehmende Hp., welche sofort kleiner, als bei normaler Richtung ist. Nach Unterbrechung des Kreises tritt aber an der Kathode sofort wieder eine wachsende Hp. auf, während an der Anode eine hohe Hp. bestehen bleibt,

welche zwar etwas abnimmt, aber die der Kathode auch nach langer Zeit noch übertrifft. Wird die normale Richtung hergestellt, so zeigt die Kathode eine grössere, aber sofort abnehmende Hp., die Anode eine kleinere zunehmende Op. Aber selbst nach einer normalen Polarisirung, welche die entgegengesetzte an Dauer mehrfach übertrifft, macht die letztere ihren Einfluss noch geltend, indem bei Unterbrechung des Kreises an der Anode eine kleine Hp. auftritt.

Tab. 16. Als durch 1 Chromsäureelement $3^{min}$ lang polarisirt war, ergab sich:

$$H = 99{,}6, \quad O = 92{,}2.$$

Richtung der Polarisirung gewechselt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathode: | $40^{sec}$ | − 88,6 | Anode: | $120^{sec}$ | −81,3 |
| | 70 | − 98,8 | | 290 | −79,2 |
| | 210 | −107,0 | | | |

Unterbrochen: Kath. +69,1, An. −76,6.
Nach $15^{min}$: Kath. +71,5, An. −74,5.

In normaler Richtung polarisirt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathode: | $1^{min}$ | +103,3 | Anode: | $2^{min}$ | +88,7 |
| | 3 | + 97,4 | | | |

Nach $25^{min}$: Kath. +92,5, An. +97,5.
Unterbrochen: Kath. +75,3, An. − 6,0.

Polarisirt man aber durch 1 Chromsäureelement mehrere Stunden lang, so erscheint beim Wechseln der Richtung an der Kathode eine Op., welche sehr viel kleiner, und an der Anode eine Hp., welche etwas grösser als vorher ist. Erstere nimmt zu, letztere ab. Nach Unterbrechung herrscht an beiden Electroden hohe Hp. Die an der Kathode ist grösser, als bei Unterbrechung nach normaler Polarisirung, wird aber durch die Hp. an der Anode noch übertroffen.

Wird die normale Richtung der Polarisirung hergestellt, so zeigen zunächst beide Electroden Hp.; die sehr grosse der Kathode nimmt ab, ebenso die kleinere der Anode, welche letztere endlich in eine Op. übergeht.

Bei baldiger Unterbrechung tritt nochmals an der Anode eine Hp. auf, die aber nun derjenigen der Kathode an Grösse nachsteht, zuerst zu- und dann wieder abnimmt, während die

Hp. an der Kathode während langer Zeit vollkommen constant ist.

Tab. 17. Durch 1 Chromsäureelement wurde $15^h$ lang polarisirt: H = 95,3, O = 97,2.

Bei Unterbrechung des Kreises war:

H = 70,4, O = 69,5,

beide merklich constant.

Sofort wurde das Voltameter wieder durch das Chromsäureelement geschlossen:

H = 99,2, O = 92,9.[1])

Richtung der Polarisirung gewechselt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathode: | 2 min | −56,4 | Anode: | 1 min | −108,8 |
| | 2,5 | −58,4 | | | |

Element ausgeschaltet:

Kath. +74,6, An. −78,9.

In normaler Richtung polarisirt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathode: | 60 sec | +189,7 | Anode: | 110 sec | −21,9 |
| | 200 | +111,8 | | 130 | +29,1 |
| | | | | 150 | +51,6 |
| | | | | 290 | +82,6 |

Element ausgeschaltet:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathode: | 1 min | +76,7 | Anode: | 2 min | −69,4 |
| | 15 | +76,4[2]) | | 16 | −71,3 |
| | 45 | +76,5 | | 46 | −63,5 |

Obwohl also einer $15^h$ langen Polarisirung in normaler Richtung eine entgegengesetzt gerichtete von nur 3 min, dieser aber wieder eine normale von 6 min Dauer gefolgt war, so machte sich die entgegengesetzte doch nach $^3/_4{}^h$ und länger noch durch die Existenz einer Hp. an der Anode bemerkbar.

6. Die Abhängigkeit, in welcher die Polarisation einer Electrode von der Grösse der polarisirenden Kraft steht, wurde in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Weise untersucht. Im Folgenden sind nur die nach langer Dauer der Polarisirung beobachteten Werthe der Polarisationen angegeben. Die Beobachtungen sind nach der Reihenfolge

1) Man bemerke, dass trotz nur 2 min langer Unterbrechung die Hp. zu- und die Op. abgenommen hat. Cf. den 1. Abschn.

2) 76,5 Scalenth. entsprechen 0,71 (Trocken-) Daniell, 70,4 Scalenth. dagegen 0,66 (Trocken-) Daniell.

ihrer Anstellung geordnet. Alle Zahlen beziehen sich auf die Einheit: 1 Trocken-Daniell = 100.

Tab. 18. Fig. 18 u. 20. Luftleeres Voltameter.

| Polaris. Kraft | Hp. | Op. | Hp. + Op. | Pol. Kraft −(Hp. + Op.) | H/O |
|---|---|---|---|---|---|
| 24,3 | 16,1 | 8,1 | 24,2 | +0,1 | 1,99 |
| 48,0 | 24,3 | 23,2 | 47,5 | +0,5 | 1,05 |
| 71,3 | 31,4 | 39,5 | 70,9 | +0,4 | 0,79 |
| 94,6 | 39,1 | 54,7 | 93,8 | +0,8 | 0,71 |
| 118,4 | 50,0 | 67,0 | 117,0 | +1,4 | 0,75 |
| 141,6 [1]) | 64,1 | 75,6 | 139,7 | +1,9 | 0,85 |
| 153,4 | 70,3 | 81,8 | 152,1 | +1,3 | 0,86 |
| 157,5 | 75,7 | 82,7 | 158,4 | −0,9 | 0,92 |
| 172,6 | 85,7 | 87,4 | 173,1 | −0,5 | 0,98 |
| 182,7 | 93,7 | 90,8 | 184,5 | −1,8 | 1,03 |
| 197,6 | 100,4 | 97,3 | 197,7 | −0,1 | 1,03 |
| 212,0 | 105,9 | 104,3 | 209,9 | +2,1 | 1,02 |

Während der Wirkung einer Kraft blieben die Polarisationen annähernd constant bei der kleinsten von 0,243 Daniell und bei den grösseren Kräften. Dagegen nahm die Hp. ab und die Op. zu bei den Kräften, deren Grösse zwischen 0,4 und 1,4 Daniell lag.[2])

Nun wachsen die nach langer Polarisirung erreichten Endwerthe der Hp. zuerst langsamer, dann rascher und endlich wieder langsamer als die polarisirenden Kräfte an, während die Op. sich gerade umgekehrt verhält. Vergleicht man dieses Anwachsen der Endwerthe mit der beobachteten Abnahme der Hp. und Zunahme der Op., so zeigt die graphische Darstellung sofort, dass die bei mittleren Kräften stattfindende Senkung der H-Curve und die Erhebung der O-Curve Folgen dieser Ab- und Zunahme der Hp. und Op. während einer Polarisirung sind, mit anderen Worten, dass die Senkungen der H-Curve und die gleichzeitigen Hebungen

1) An der Anode Gas.

2) Dass auch noch bei anderen Kräften eine gewisse kleine Veränderlichkeit der Einzelpolarisationen stattfindet, ist nicht ausgeschlossen. Verschwindend ist dieselbe aber bei dem hier eingeschlagenen Verfahren, bei welchem die grössere Kraft der kleineren unmittelbar folgte. Auch ist ja eine kleine Veränderlichkeit bei 1 Chromsäureelement = ca. 1,6 Daniell schon früher beobachtet. Cf. Tab. 17. Anm.

der O-Curve wahrscheinlich nicht oder nicht in der dargestellten Grösse eintreten würden, wenn man eine jede Kraft nur sehr kurze Zeit, und zwar auf polarisationsfreie Electroden wirken liesse.

Somit würde das Gesetz, nach welchem sich die Polarisation einer Electrode mit der Grösse der polarisirenden Kraft ändert, bei Polarisirungen von sehr kurzer Dauer sich einfacher gestalten, woraus weiter folgt, dass die Veränderlichkeit der Einzelpolarisationen bei gewissen Kräften auf einer dem Wesen der galvanischen Polarisation ursprünglich fremden Ursache beruht.

Bis zu einer polarisirenden Kraft von etwa 0,5 Daniell ist $H > O$, dann wird $H < O$ bis zu einer Kraft von etwa 1,8 Daniell, und danach wird wieder H unbedeutend grösser als O.

Die Gesammtpolarisation ist der polarisirenden Kraft bis 2,12 Daniell immer sehr nahe gleich. An der Anode treten die ersten Gasbläschen schon bei 1,4 Daniell auf, während die Kathode immer frei von Gas blieb. Das Erscheinen von Gas an der Anode äussert übrigens keinen Einfluss auf den Verlauf der Polarisationen.

H/O nimmt mit wachsender Kraft ab, erreicht ein Minimum bei 1 Dan. und wächst darauf bis zu einem Maximum.

Tab. 19. Luftgesättigtes Voltameter Fig. 19 und 20.

| Polaris. Kraft | Hp. | Op. | Hp + Op. | Pol. Kraft −(Hp. + Op.) | H/O |
|---|---|---|---|---|---|
| 16,2 | 11,5 | 4,6 | 16,1 | +0,1 | 2,50 |
| 27,0 | 16,8 | 10,2 | 27,0 | 0 | 1,65 |
| 39,4 | 18,7 | 21,1 | 39,8 | −0,4 | 0,89 |
| 54,4 | 23,3 | 31,2 | 54,5 | −0,1 | 0,75 |
| 81,5 | 31,5 | 50,1 | 81,6 | −0,1 | 0,63 |
| 108,5 | 40,4 | 67,7 | 108,1 | −0,1 | 0,60 |
| 135,0 | 55,6 | 79,3 | 134,9 | +0,1 | 0,70 |
| 157,9[1]) | 71,5 | 85,5 | 157,0 | +0,9 | 0,84 |
| 184,4 | 85,0 | 97,0 | 182,0 | +2,4 | 0,88 |
| 172,3 | 78,4 | 93,1 | 171,5 | +0,8 | 0,84 |
| 191,9 | 88,5 | 100,5 | 189,0 | +2,9 | 0,88 |
| 204,9[2]) | 95,1 | 104,9 | 200,0 | +4,9 | 0,91 |

1) An der Anode einige Gasbläschen.

2) An der Kathode vereinzelte Bläschen. Die Anode ist mit Gas bedeckt.

Im lufthaltigen Voltameter erstreckte sich das Gebiet der Kräfte, unter deren Wirkung eine bemerkenswerthe Abnahme der Hp. und Zunahme der Op. erfolgte, von 0,4 Daniell bis 1,1 Daniell. Bei den übrigen Kräften waren die Polarisationen sogleich merklich constant. Auch jetzt fällt die grösste Veränderlichkeit der Einzelpolarisationen auf solche Kräfte, bei denen die Endwerthe der Hp. am meisten zurückgeblieben und diejenigen der Op. am meisten vorangeeilt sind. Es gelten für das lufthaltige Voltameter die gleichen Bemerkungen wie für das luftleere.

Das Gesetz, nach welchem die Endwerthe der Hp. und der Op. mit wachsender polarisirender Kraft zunehmen, wird durch die Luftaufnahme des Voltameters nicht geändert. H/O erreicht seinen kleinsten Werth jetzt ebenfalls bei 1 Daniell. Dagegen sind die Werthe von H/O jetzt durchweg kleiner ausgefallen, indem infolge der Luftaufnahme bei allen Kräften die Hp. ab- und die Op. zugenommen hat. Bei Kräften kleiner als 0,35 Daniell ist $H > O$, von da an bleibt $H < O$ bis zu den grössten angewandten Kräften. Zwischen dem Auftreten von Gas an den Electroden und dem Anwachsen der Einzelpolarisationen mit wachsender Kraft besteht kein deutlicher Zusammenhang. Dagegen bleibt mit dem Erscheinen von Gas an der Anode und weiterhin zugleich mit dem ersten Auftreten von Gas an der Kathode die Gesammtpolarisation, welche bis dahin der polarisirenden Kraft vollkommen gleich gewesen war, hinter derselben in entschiedener Weise zurück.

Eine folgende Mittheilung wird den Versuch zu einer zusammenfassenden Erklärung der in den drei Abhandlungen niedergelegten Beobachtungsresultate enthalten.

Math.-phys. Inst. der Univ. Giessen, Anf. Nov. 1886.

## IX. *Ueber die Leuchtdauer des Oeffnungsfunkens des Inductoriums; von Carl Hünlich.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 21.)

Durch widersprechende Resultate bei Fallversuchen wurde ich veranlasst, der Frage näher zu treten, welche Werthe unter gegebenen Umständen die Funkendauer beim Oeffnen des primären Stromes eines Inductionsapparates annehmen könne. Die dazu angestellten Versuche wurden mit Hülfe eines um eine verticale Axe rotirenden Spiegels ausgeführt, welcher, auf einem Schnurconus befestigt, durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzt wurde. Zur Erzeugung der Unterbrechungsfunken wurde ein besonderer, von Hrn. Professor Dr. Weinhold in Chemnitz construirter Apparat benutzt, den Tafel I in axonometrischer Projection darstellt. Dieser Funkenapparat besteht aus vier Theilen: 1) aus einer Vorrichtung zur Stromunterbrechung (*A*), 2) aus einem pendelnden Hammer (*B*), welcher die Stromöffnung, je nach der Fallhöhe, mit grösserer oder kleinerer Geschwindigkeit bewirkt, 3) aus einem Electromagnet mit Anker (*C*), welcher den Hammer vor der Stromöffnung hält und das Loslassen desselben im geeigneten Momente vermittelt, und 4) aus einer Auffangevorrichtung (*D*) für den Hammer. Alle diese Theile werden von einer 40 cm hohen, 44,5 cm breiten und 3 cm dicken Holzplatte getragen, die ihrerseits mit einer ebensolchen, aber nur 20 cm breiten Platte unter rechtem Winkel so zusammengefügt ist, dass der ganze Funkenapparat vertical stehen kann. Abgesehen vom Träger des Hammers sind alle Theilapparate in Schlitzen auf der grossen Tafel beweglich, und zwar die Theile *D* und *C* in kreisbogenförmigen Schlitzen, *A* in einem horizontalen Ausschnitte; befestigen lassen sich alle durch Stahlschrauben von der Rückseite des Gestelles aus, da sie sämmtlich auf besonderen hölzernen Unterlagen ruhen.

Die Unterbrechungsfunken werden durch Trennung zweier cylindrischer Stahlstäbchen *A* und *A'*, von etwa 2 mm Durchmesser, erzeugt, von denen *A'* fest, *A* aber in genau passenden

Oeffnungen zweier rechtwinklig gebogener Messingträger $D_2$ beweglich ist. Als fester Stift fungirt das halbkugelförmig abgerundete Ende einer Stellschraube, welche nebst Gegenmutter von einem rechtwinkligen Messingstück $F$ getragen wird. Letzteres ist, nebst einer zur Aufnahme des Leitungsdrahtes bestimmten Klemmschraube $S$, auf einer besonderen, auch im horizontalen Schlitze beweglichen Holzunterlage befestigt. Der bewegliche Stift, etwa 12,5 cm lang, hat 10 cm von der Contactstelle einen conischen Ansatz, der wulstartig den Stab umschliesst, und an welchen der fallende Hammer schlägt, wenn er die Stromöffnung vollzieht. Dabei gleitet die Wulst über eine nach oben drückende U-förmig umgebogene Stahlfeder $B$, die nach geschehener Unterbrechung das bewegliche Stäbchen hindern soll, in seine Anfangslage zurückzukehren. Dazu würde es sonst durch die Spiralfeder $B'$ veranlasst werden, deren Zweck es ist, einmal den beweglichen Stift beim Contact fest gegen den anderen zu drücken, und dann, zu verhindern, dass der Hammer den Stift zu weit zurückschlage. Das eine Ende dieser Feder ist mit dem Stäbchen $A$ in fester Verbindung, das andere ist auf den oberen Theil des Messingträgers $C_2$ geschraubt, auf welchem sich noch eine Klemmschraube zur Befestigung des Leitungsdrahtes befindet. So dient schliesslich diese Feder noch zur Ueberführung des Stromes zum Stäbchen $A$. Um die Spannung der Spiralfeder nach Bedürfniss abändern zu können, ist das Messingstück $C_2$ in einem ausgekehlten Einschnitte $WW$ der hölzernen Unterlage verschiebbar, so aber, dass es an jeder Stelle durch die Schraube festgezogen werden kann. Aehnliches gilt vom Träger $C_1$ der Druckfeder $B$.

Ueber dem eben beschriebenen Theilapparate $A$ hängt an einem gusseisernen Gestelle $G$, welches normal gegen die Hauptplatte des Funkenapparates festgeschraubt ist, der Unterbrechungshammer von Stahl. Er besteht zunächst aus einem unteren doppelt conischen Theile $H$, dem eigentlichen Hammer, der in der Mitte und nach den beiden Endflächen zu die ringförmigen Ansätze $W_1$, $W_2$ und $W_3$ hat. Diese laufen auch conisch zu, und zwar $W_1$ und $W_3$ so, dass man durch übergreifende Haken oder Nasen den Hammer aufhängen

kann, während die mittlere Wulst so gestaltet ist, dass sie mit ihrer ebenen Fläche an die entsprechende des Ansatzes am Stifte *A* anschlagen kann. In der Ruhelage des Hammers müssen die beiden ebenen Flächen, wie die Figur es zeigt, einander berühren, vorausgesetzt, dass die beiden Contactstifte aneinanderstossen. — Eine cylindrische Pendelstange verbindet den Hammer *H* mit dem Quercylinder *J*, um dessen Axe der Hammer seine Schwingungen, parallel zur Hauptplatte des Funkenapparates ausführt. Damit er nach einer halben Schwingung nicht wieder zurückkehren und vermöge seiner Schwere durch Anschlagen Beschädigungen anrichten kann, wird er durch die Vorrichtung *D* aufgehalten. Auf eine Holzunterlage sind zwei Federn $F_1$ und $F_2$ geschraubt, von denen die erste den Hammer bei grösseren Schwingungen an der Pendelstange auffängt, während die zweite, natürlich ert nach einer Drehung der Auffangevorrichtung um 180°, nur für sehr kleine Schwingungen in Anwendung kommen kann. Dann fängt und hält die Feder $F_2$ den Hammer dadurch, dass sie mit der Nase *N* über die Wulst $W_1$ greift.

Im Schlitze $S_2$ ist die Vorrichtung zum Loslassen des Hammers verschiebbar. Ein rechtwinklig umgebogenes Gestell *OO* trägt die beiden Rollen *EE* eines Electromagnets, zu denen der Strom durch die beiden Klemmschrauben *TT* geführt wird. Als Anker dient ein eiserner vierkantiger Stab *P*, welcher in passenden Einschnitten der über die Spulen hinaus verlängerten Eisenkerne liegt. Im Einschnitt *Q* ist der Anker um eine feste Axe drehbar, und über dem Einschnitte des unteren Eisenkernes trägt er einen nasenförmigen Ansatz *M*, an welchen man den Hammer mit der Wulst $W_3$ hängen kann. Dabei darf natürlich der Anker noch nicht angezogen sein, sondern muss, der ihn leicht zurückziehenden Spiralfeder *K* folgend, auf dem Messingstifte *L* ruhen. Sobald der Strom durch den Electromagnet geht, wird der Anker bei *M* angezogen, die Nase *M* gleitet unter der Wulst des Hammers vor, und dieser fällt herab.

Nun handelt es sich noch um eine Vorrichtung, die den rotirenden Spiegel und Electromagnet solchergestalt in Verbindung setzt, dass innerhalb der Fallzeit des Hammers,

vom Loslassen bis zur Unterbrechung des Contactes, der Spiegel genau die Stellung erreicht, von welcher aus er das Funkenbild gerade ins Beobachtungsfernrohr wirft. Zu diesem Zwecke verbindet man den Electromagnet und den Rotationsapparat durch einen besonderen electrischen Strom und lässt das Schliessen desselben, d. h. das Loslassen des Hammers, durch den Rotationsapparat selbst besorgen.

Dazu ist an der unteren Fläche des Schnurconus eine bewegliche Vorrichtung angebracht, die man für jede Umdrehungsgeschwindigkeit und jede Hammerhöhe so stellen kann, dass sie den Strom in dem Augenblicke schliesst, von welchem aus bis zur richtigen Spiegelstellung genau soviel Zeit verstreicht, wie der Hammer braucht, um seinen Bogen vom Electromagnet bis zur Unterbrechungsstelle zu beschreiben.

Die Anordnung und Zusammenwirkung der Apparate bei den Versuchen war folgende: Der Strom der Hauptbatterie, je nach der Art des Versuches von 1—6 Bunsen'schen Zink-Kohle-Elementen erzeugt, wurde einerseits direct zum Inductionsapparate und von hier zum Stäbchen $A_1$ des Funkenapparates geführt; andererseits nahm er seinen Weg zur Tangentenbussole, ging zu einem Doppeltaster, von da zum Inductor und schliesslich zum Stäbchen $A$ des Funkenapparates. Dieser letztere ist also gewissermassen an Stelle des Quecksilberunterbrechers beim Inductor eingeschaltet. — Eine zweite Batterie, die für alle Versuche aus vier halbgefüllten Bunsenelementen bestand, schickte ihren Strom zum Schnurconus des Spiegelapparates, zum Electromagnet und schliesslich auch zum Doppeltaster. Durch diese letztgenannte Vorrichtung konnten gleichzeitig die Ströme beider Batterien, natürlich aber jeder für sich, geschlossen, resp. geöffnet werden.

Die durch den Spiegel reflectirten Funkenbilder wurden mittelst eines (astronomischen) Fernrohres beobachtet, in welches ausserdem noch das Bild einer Scala durch ein Prisma so geworfen wurde, dass der Beobachter den Eindruck gewann, als fiele das Funkenbild direct auf jene Scala. Diese war abwechselnd in weisse und schwarze Streifen von

1 cm Breite getheilt, mit Hülfe einiger Uebung aber konnte man die Funkenlängen mit leidlicher Sicherheit auf Millimeter schätzen.

Bezeichnet $L$ die durchschnittliche Funkenlänge für eine aus 15—20 Einzelversuchen bestehende Versuchsreihe, $r$ die Entfernung der Unterbrechungsstelle vom Spiegel, und $n$ die Anzahl der Spiegelumdrehungen in der Minute, so beträgt die Zeit $\tau$, welche zur scheinbaren Funkenlänge von 1 mm gehört:

$$\tau = \frac{60}{n} \cdot \frac{1}{4r\pi}. \text{ Secunden,}$$

und da für die folgenden Versuche $r$ einmal den Werth 1041 mm, das andere mal 1050 mm hatte (vgl. p. 354), ist:

$$\tau_1 = 0{,}004\,587 : n \text{ Sec.} \qquad \tau_2 = 0{,}004\,547 : n \text{ Sec.}$$

Aus dem Werthe $\tau$ ergibt sich die zu jedem Funkenbilde von der Länge $L$ zugehörige Leuchtdauer:

$$t = L\tau.$$

Dabei ist für die folgenden Beobachtungen diejenige Spiegelumdrehung gewählt worden (Rechtsdrehung bei Anblick der Spiegelfläche), bei welcher das directe Funkenbild auf die der Leuchtdauer allein entsprechende Lichtlinie fällt; denn im anderen Falle wäre die Zeit erst aus einer quadratischen Gleichung von der Form:

$$L = -\frac{p}{2}t^2 + t\left(c + \frac{1}{\tau}\right)$$

zu berechnen, wobei $p$ die Verzögerung bedeutet, welche das vom Hammer zurückgeschlagene Stahlstäbchen durch die hemmende Kraft der Federn erleidet, und $c$ die Anfangsgeschwindigkeit der Unterbrechung, d. h. die Geschwindigkeit des Hammers beim Passiren der Gleichgewichtslage. Beide Grössen lassen sich ohne grosse Schwierigkeit näherungsweise bestimmen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt vornehmlich den Zweck, die Dauer des Oeffnungsfunkens für solche Fälle festzustellen, wie sie bei praktisch-physikalischen Arbeiten oder bei Anwendung gewisser Instrumente (Registrirapparate u. dergl.) vorkommen können. Dazu ist es aber ausreichend, wenn

zur Ermittelung des Zusammenhanges zwischen Funkendauer und Stromstärke die letztere einfach so in Betracht gezogen wird, wie sie sich durch den Ausschlag der Tangentenbussole für die einzelnen Beobachtungsreihen ergibt. Streng genommen müsste freilich zur Ermittelung der Abhängigkeit der Funkendauer von der Stromstärke auch die Intensität des Oeffnungs-Extrastromes gemäss der Formel:

$$O = \frac{PE}{W^2}\left(1 - e^{-\frac{w}{P}t}\right)^{1)}$$

für die Gesammtstromstärke berücksichtigt werden; aber dazu wäre für jede Versuchsreihe eine umständliche Bestimmung der Widerstände und electromotorischen Kräfte erforderlich gewesen.

Die folgenden Versuche sind mit einiger Ausführlichkeit nur für Stahlcontact ausgeführt worden. Bei anderen Metallcontacten (Silber, Aluminium, Zink, Kupfer, Platin und Quecksilber) sind weniger Versuchsreihen angestellt, beziehentlich nur zwei verschiedene Unterbrechungsgeschwindigkeiten in Frage gezogen worden.

Als Inductionsapparat diente der Hauptsache nach ein gewöhnlicher Stöhrer'scher Funkeninductor (für 6 cm lange Secundärfunken). Ausserdem wurden Versuche mit einem sehr grossen, von Hrn. Prof. Weinhold in Chemnitz construirten Inductionsapparate ausgeführt. Die verschiedenen Metallcontacte wurden dadurch hergestellt, dass kleine Stiftchen von etwa 2 mm Länge und 1 mm Dicke an die zur Stromöffnung bestimmten Stahlstäbchen $A$ und $A_1$ angeschraubt wurden. Um die Stromöffnung bei Quecksilber herzustellen, wurden über die Enden der genannten Stäbchen $A$ und $A_1$ kleine, gut passende Glasröhrchen von etwa 6 mm Länge aufgesteckt und mit Wachskitt befestigt. An den zusammenstossenden Enden waren sie gut abgeschliffen, und da ihr innerer Durchmesser sehr klein war, konnten sie durch eine seitlich gebogene Pipette so mit Quecksilber gefüllt werden, dass dasselbe beim Zusammenstossen der Glas-

1) Vgl. G. Wiedemann, Galvanismus. 2. II. p. 91.

röhrchen den Stromkreis schloss. Die Füllung musste natürlich nach jedem Einzelversuch erneuert werden, was diese Versuche besonders mühsam und zeitraubend machte.

Die Anwendung des grossen Inductors ist eine vierfache gewesen.

Zuerst nämlich wurde der Apparat so benutzt, dass bei der primären Spule die Drähte hintereinander geschaltet wurden, und zweitens in der Weise, dass sie parallel nebeneinander verbunden wurden. In jedem dieser Fälle wurden ferner Beobachtungen angestellt sowohl mit als ohne angehängten Condensator.

Bei der nun folgenden Zusammenstellung der Resultate aus den Versuchsreihen mögen bezeichnen:

$\alpha$ = Stromstärke in Graden der Tangentenbussole. (Mittel aus vier Ablesungen.)

$s$ = Stromstärke in Ampères.

$L$ = mittlere Funkenlänge für eine Versuchsreihe.

$t$ = durchschnittliche Funkendauer in Secunden.

$n$ = Anzahl der Spiegelumdrehungen in der Minute.

Bei der kleinsten Unterbrechungsgeschwindigkeit betrug die Entfernung des untersten Hammerrandes von der Unterbrechungsstelle 19 mm, bei der mittleren 64 und bei der grössten 238 mm.

## A. Gewöhnlicher (Stöhrer'scher) Inductor.

### 1. Stahlcontact.

#### $\alpha$. Kleinste Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| Anzahl d. Elemente | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^6 t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 54,3 | 6,73 | 22,67 | 28,5 | 575 |
| 3 | 48,4 | 5,45 | „ | 21,8 | 440 |
| 2 | 41,6 | 4,296 | „ | 17,0 | 343 |
| 1 | 25,8 | 2,339 | „ | 5,1 | 103 |
| 3 | 48,1 | 5,39 | 23 | 21,2 | 428 |
| 1 | 24,3 | 2,185 | „ | 5,1 | 102 |
| 2 | 30,1 | 2,805 | „ | 9,8 | 195 |
| 3 | 40,8 | 4,177 | „ | 18,8 | 375 |
| 4 | 44,8 | 4,806 | „ | 20,2 | 403 |
| 3 | 36,8 | 3,620 | „ | 14,2 | 283 |

$\beta$. Mittlere Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| Anzahl d. Elemente | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5 t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 56,75 | 7,38 | 22,67 | 22,2 | 448 |
| 3 | 51,0 | 5,97 | „ | 15,4 | 311 |
| 2 | 38,0 | 3,781 | „ | 6,6 | 133 |
| 1 | 16,0 | 1,387 | „ | 1,1 | 22 |
| 2 | 38,5 | 3,850 | „ | 10,1 | 204 |
| 3 | 49,9 | 5,75 | „ | 15,5 | 313 |
| 4 | 54,9 | 6,89 | „ | 19,6 | 396 |
| 3 | 42,5 | 4,434 | „ | 10,6 | 214 |
| 3 | 38,8 | 3,822 | „ | 9,2 | 186 |
| 2 | 33,5 | 2,850 | „ | 6,9 | 139 |
| 1 | 24,3 | 2,185 | „ | 2,7 | 54 |
| 4 | 51,8 | 6,15 | „ | 19,5 | 394 |
| 3 | 46,9 | 5,17 | „ | 15,8 | 319 |
| 2 | 40,6 | 4,148 | „ | 9,3 | 188 |
| | $\gamma$. Grösste Unterbrechungsgeschwindigkeit. | | | | |
| 4 | 55,8 | 7,12 | 22,33 | 15,5 | 318 |
| 3 | 51,3 | 6,04 | „ | 12,2 | 250 |
| 2 | 42,1 | 4,373 | „ | 7,7 | 158 |
| 1 | 28,8 | 2,66 | „ | 0,7 | 14 |
| 4 | 44,4 | 4,739 | 22,67 | 9,7 | 196 |
| 3 | 36,9 | 3,633 | „ | 5,2 | 105 |
| 2 | 42,8 | 4,403 | „ | 7,2 | 145 |
| 1 | 27,8 | 2,552 | „ | 0,8 | 16 |
| 3 | 33,0 | 3,143 | „ | 3,8 | 77 |
| 2 | 41,6 | 4,296 | 22,33 | 7,2 | 148 |
| | $\gamma_1$. (Frühere Versuche.) | | | | |
| 4 | 35,3 | 3,296 | 23 | 4,5 | 89 |
| 3 | 30,8 | 2,774 | 22,67 | 2,7 | 54 |
| 2 | 23,5 | 2,027 | 22,5 | 0,6 | 12 |
| 5 | 55,0 | 6,658 | 22 | 13,1 | 271 |
| 4 | 48,3 | 5,225 | „ | 10,2 | 210 |
| 3 | 42,0 | 4,199 | „ | 6,8 | 141 |
| 4 | 35,0 | 3,265 | 23 | 4,3 | 85 |
| | Versuch mit einem kleinen Inductor. | | | | |
| 4 | 39,0 | 1,25 | 23 | 3,776 | 25 |

II. Aluminiumcontact.

| Anzahl d. Elemente | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5 t$ | Unterbrechungsgeschw. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 46,0 | 4,829 | 23 | 20,2 | 400 | Kleinste |
| 3 | 42,8 | 4,311 | „ | 16,2 | 320 | |
| 2 | 35,5 | 3,326 | „ | 10,1 | 200 | |
| 1 | 23,5 | 2,027 | „ | 2,5 | 49 | |
| 4 | 43,5 | 4,425 | „ | 18,5 | 366 | |
| 4 | 42,3 | 4,236 | 23 | 9,1 | 180 | Grösste |
| 3 | 34,5 | 3,204 | „ | 5,2 | 103 | |
| 2 | 24,5 | 2,125 | „ | 2,3 | 46 | |
| 1 | 10 | 0,822 | „ | 0 | — | |

### III. Zinkcontact.

| Anzahl der Elemente | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5\,t$ | Unterbrechungsgeschw. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 42,0 | 4,199 | 23 | 21,6 | 427 | Kleinste |
| 3 | 34,0 | 3,145 | „ | 15,8 | 312 | |
| 2 | 25,5 | 2,224 | „ | 9,6 | 190 | |
| 1 | 16,0 | 1,337 | „ | 1,0 | 20 | |
| 4 | 38,5 | 3,709 | „ | 18,1 | 357 | |
| 4 | 39,3 | 3,810 | 23 | 7,3 | 144 | Grösste |
| 3 | 32,8 | 3,00 | „ | 5,0 | 99 | |
| 2 | 25,0 | 2,174 | „ | 2,6 | 51 | |
| 1 | 23,0 | 1,979 | „ | 2,1 | 42 | |
| 1 | 16,0 | 1,337 | „ | 0,0 | 0 | |

### IV. Silbercontact.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 50,8 | 5,707 | 23 | 21,2 | 419 | Kleinste |
| 3 | 43,3 | 4,386 | „ | 9,7 | 198 | |
| 2 | 34,5 | 3,204 | „ | 2,6 | 51 | |
| 1 | 22,5 | 1,931 | „ | 0 | 0 | |
| 1 | 22,0 | 1,883 | „ | 0 | 0 | |
| 2 | 33,5 | 3,085 | „ | 3,1 | 61 | |
| 3 | 40,0 | 3,912 | „ | 9,8 | 194 | |
| 4 | 44,5 | 4,582 | „ | 16,3 | 323 | |
| 4 | 47,0 | 5,00 | 23 | 7,5 | 149 | Grösste |
| 3 | 41,5 | 4,125 | „ | 5,4 | 107 | |
| 2 | 33,3 | 3,057 | „ | 2,8 | 56 | |
| 1 | 22,0 | 1,883 | „ | 1,0 | 20 | |

### V. Kupfercontact.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 43,3 | 4,387 | 23 | 19,5 | 386 | Kleinste |
| 3 | 37,5 | 3,578 | „ | 15,2 | 300 | |
| 2 | 30,5 | 2,746 | „ | 9,6 | 191 | |
| 1 | 20,5 | 1,743 | „ | 2,2 | 43 | |
| 4 | 45,5 | 4,745 | 22,67 | 21,0 | 421 | |
| 4 | 36,3 | 3,420 | 22,5 | 13,6 | 275 | |
| 3 | 24,0 | 2,075 | 22 | 3,6 | 74 | |
| 4 | 43,0 | 4,349 | 22,5 | 7,9 | 159 | Grösste |
| 3 | 40,0 | 3,912 | „ | 6,4 | 129 | |
| 2 | 31,8 | 2,885 | „ | 3,3 | 66 | |
| 4 | 36,0 | 3,388 | 22,25 | 5,1 | 105 | |
| 1 | 22,5 | 1,931 | „ | 1,3 | 26 | |

### Inductor + Electromagnet.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 24,0 | 2,075 | 22 | 11,7 | 242 | Kleinste |
| 4 | 30,5 | 2,746 | 22,25 | 6,8 | 139 | Grösste |
| 3 | 24,5 | 2,124 | 22 | 3,1 | 63 | Grösste |

VI. Platincontact.

| Anzahl der Elemente | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5\,t$ | Unterbrechungsgeschw. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 35,5 | 3,326 | 23 | 0 | 0 | |
| 4 | 55,0 | 6,658 | „ | 11,3 | 223 | |
| 3 | 49,8 | 5,508 | „ | 5,2 | 102 | |
| 2 | 43,0 | 4,349 | „ | 1,7 | 33 | Kleinste |
| 4 | 55,5 | 6,784 | „ | 12,1 | 239 | |
| 4 | 53,8 | 6,359 | „ | 10,4 | 206 | |
| 3 | 46,3 | 4,870 | „ | 2,9 | 57 | |
| 1 | 25,5 | 2,224 | „ | 0 | 0 | |
| 2 | 39,0 | 3,776 | „ | 0,4 | 8 | |
| 4 | 55,0 | 6,658 | 23 | 6,4 | 127 | |
| 3 | 49,5 | 5,459 | „ | 2,8 | 55 | Grösste |
| 2 | 42,5 | 4,272 | „ | 1,2 | 24 | |

VII. Quecksilbercontact.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 53,3 | 6,245 | 23 | 21,0 | 415 | |
| 3 | 45,0 | 4,662 | „ | 15,5 | 306 | |
| 2 | 38,0 | 3,642 | „ | 7,8 | 154 | Kleinste |
| 1 | 21,5 | 1,836 | „ | 1,9 | 37 | |
| 4 | 48,0 | 5,178 | „ | 16,3 | 323 | |

## B. Grosser Weinhold'scher Inductor.

### I. Stahlcontact.

#### $\alpha$. Kleinste Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| Anzahl d. Elem. | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5\,t$ | Inductorzusammensetzung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 27,3 | 2,498 | 22,67 | 27,3 | 551 | Hintereinanderschaltung | Ohne Condensator |
| 2 | 19.1 | 1,676 | 22,67 | 16,4 | 331 | | |
| 1 | 11,0 | 0,941 | 22,67 | 2,9 | 58 | | |
| 4 | 32,4 | 3,071 | 22,67 | 35,2 | 711 | | |
| 5 | 38,0 | 3,781 | 12,67 | 27,3 | 988 | | |
| 6 | 40.4 | 4,119 | 12,67 | 31,0 | 1122 | | |
| 3 | 26,9 | 2,455 | 22,67 | 20,2 | 408 | | Mit Condensator |
| 2 | 20,1 | 1,771 | 22,67 | 4,5 | 91 | | |
| 1 | 11,0 | 0,941 | 22,67 | 0 | | | |
| 4 | 30,5 | 2,850 | 22,67 | 25,6 | 517 | | |
| 5 | 37,3 | 3,686 | 12,67 | 23,3 | 844 | | |
| 6 | 40.0 | 4,060 | 12,67 | 28,3 | 1025 | | |
| 3 | 40,9 | 4,192 | 22,67 | 20,8 | 420 | Parallelschaltung | Ohne Condensator |
| 2 | 37,6 | 3,727 | 22,67 | 12,5 | 252 | | |
| 1 | 19,3 | 1,695 | 22,67 | 2,9 | 58 | | |
| 4 | 49,9 | 5,73 | 22,67 | 26,7 | 539 | | |
| 5 | 52,4 | 6,27 | 12,67 | 20,9 | 756 | | |
| 6 | 52,4 | 6,27 | 12,67 | 22,0 | 796 | | |

*α.* Kleinste Unterbrechungsgeschwindigkeit (Fortsetzung).

| Anzahl d. Elem. | $\alpha$ | $s$ | $n$ | $L$ | $10^5\,t$ | Inductor-zusammensetzung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 40,1 | 4,076 | 22,67 | 17,9 | 361 | Parallelschaltung | Mit Condensator |
| 2 | 38,0 | 3,781 | 22,67 | 9,4 | 190 | | |
| 1 | 21,9 | 1,946 | 22,67 | 1,8 | 36 | | |
| 4 | 49,0 | 5,56 | 22,67 | 24,6 | 497 | | |
| 5 | 52,1 | 6,21 | 12,67 | 20,3 | 735 | | |
| 6 | 54,4 | 6,75 | 12,67 | 21,4 | 774 | | |

*β.* Mittlere Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 33,3 | 3,179 | 22,33 | 29,5 | 605 | Hintereinanderschaltung | Ohne Condensator |
| 6 | 39,4 | 3,976 | 12,5 | 23,9 | 876 | | |
| 5 | 34,8 | 3,364 | 12,5 | 18,6 | 683 | | |
| 2 | 18,0 | 1,572 | 22,67 | 8,1 | 184 | | |
| 1 | 13,8 | 1,188 | 22,67 | 5,2 | 105 | | |
| 3 | 27,9 | 2,562 | 22,67 | 22,6 | 456 | | |
| 4 | 33,4 | 3,190 | 22,33 | 28,0 | 574 | | Mit Condensator |
| 6 | 39,1 | 3,932 | 12,5 | 21,9 | 803 | | |
| 5 | 34,8 | 3,364 | 12,5 | 16,3 | 598 | | |
| 2 | 19,6 | 1,723 | 22,67 | 1,3 | 26 | | |
| 1 | 14,0 | 1,206 | 22,67 | 0 | 0 | | |
| 3 | 27,0 | 2,465 | 22,67 | 16,4 | 331 | | |
| 4 | 48,8 | 5,52 | 22,33 | 19,3 | 396 | Parallelschaltung | Ohne Condensator |
| 6 | 49,5 | 5,66 | 12,5 | 12,4 | 454 | | |
| 5 | 48,3 | 5,48 | 12,5 | 11,2 | 411 | | |
| 2 | 38,4 | 3,836 | 22,67 | 10,0 | 202 | | |
| 1 | 28,5 | 2,628 | 22,67 | 5,4 | 109 | | |
| 3 | 42,0 | 4,358 | 22,67 | 11,9 | 240 | | |
| 6 | 51,5 | 6,08 | 22,0 | 20,8 | 434 | Parallelschaltung | Mit Condensator |
| 6 | 48,3 | 5,43 | 12,5 | 11,4 | 418 | | |
| 5 | 49,3 | 5,62 | „ | 11,4 | 418 | | |
| 2 | 37,1 | 3,660 | 22,67 | 9,3 | 188 | | |
| 1 | 29,5 | 2,738 | „ | 1,9 | 38 | | |
| 3 | 42,6 | 4,450 | „ | 11,3 | 228 | | |

*γ.* Grösste Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 20,9 | 1,847 | 22,33 | 5,5 | 113 | Hintereinanderschaltung | Ohne Condens. |
| 4 | 34,5 | 3,326 | „ | 20,2 | 414 | | |
| 3 | 28,4 | 2,617 | „ | 14,7 | 301 | | |
| 1 | 11,1 | 0,950 | „ | 1,9 | 39 | | |
| 2 | 22,4 | 1,994 | 22,33 | 0 | 0 | | Mit Condens. |
| 2 | 19,0 | 1,666 | „ | 0 | 0 | | |
| 4 | 34,4 | 3,313 | „ | 17,4 | 357 | | |
| 3 | 28,6 | 2,639 | „ | 12,3 | 252 | | |
| 1 | 24,5 | 2,205 | 22,33 | 1,5 | 31 | Parallelschaltung | Ohne Condens. |
| 2 | 39,8 | 4,032 | „ | 6,4 | 131 | | |
| 3 | 45,9 | 4,995 | „ | 10,5 | 215 | | |
| 4 | 51,9 | 6,172 | „ | 16,1 | 330 | | |
| 4 | 51,6 | 6,10 | 22,33 | 15,2 | 312 | | Mit Condens. |
| 3 | 46,8 | 5,05 | „ | 10,2 | 209 | | |
| 2 | 40,0 | 4,060 | „ | 6,5 | 133 | | |
| 1 | 23,9 | 2,144 | „ | 0 | 0 | | |

II. Silbercontact.

α. Kleinste Unterbrechungsgeschwindigkeit

| Anzahl d. Elem. | α | s | n | L | $10^5 t$ | Inductorzusammensetzung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 35,5 | 3,451 | 23,0 | 32,6 | 648 | Hintereinanderschaltung | Ohne Condens. |
| 3 | 29,9 | 2,783 | „ | 26,8 | 532 | | |
| 2 | 22,0 | 1,955 | „ | 18,1 | 360 | | |
| 1 | 11,0 | 1,019 | „ | 8,3 | 165 | | |
| 6 | 40,5 | 4,133 | „ | 38,9 | 773 | | |
| 4 | 36,3 | 3,554 | 23,0 | 10,8 | 214 | | Mit Condens. |
| 3 | 30,6 | 2,863 | „ | 5,1 | 102 | | |
| 2 | 23,5 | 2,103 | „ | 2,3 | 46 | | |
| 6 | 39,3 | 3,961 | „ | 17,5 | 348 | | |
| 1 | 13,0 | 1,117 | „ | 0 | 0 | | |

β. Grösste Unterbrechungsgeschwindigkeit.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 41,0 | 4,206 | 23,0 | 20,4 | 406 | Hintereinanderschaltung | Ohne Condens. |
| 4 | 33,1 | 3,155 | „ | 16,1 | 320 | | |
| 3 | 25,8 | 2,339 | „ | 11,3 | 225 | | |
| 2 | 23,1 | 2,064 | „ | 6,3 | 125 | | |
| 1 | 12,9 | 1,108 | „ | 2,7 | 53 | | |
| 6 | 40,6 | 4,148 | 23,0 | 16,2 | 322 | | Mit Condens. |
| 4 | 33,3 | 3,179 | „ | 13,6 | 270 | | |
| 3 | 26,8 | 2,445 | „ | 10,3 | 205 | | |
| 2 | 21,4 | 1,897 | „ | 1,2 | 24 | | |
| 1 | 12,5 | 1,073 | „ | 0 | 0 | | |

Zusammenstellung der Zeitwerthe $\tau_1$ und $\tau_2$ in Secunden für Funkenlängen von 1 mm bei den verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des Spiegels. (Vgl. p. 347.)

| n | $\tau_1$ | $\tau_2$ | n | $\tau_1$ | $\tau_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 12,5 | — | 0,000 367 | 22,33 | — | 0,000 205 |
| 12,67 | — | 0,000 362 | 22,5 | 0,000 202 | — |
| 22,0 | 0,000 207 | 0,000 209 | 22,67 | 0,000 201 | 0,000 202 |
| 22,25 | 0,000 204 | — | 23,0 | 0,000 198 | 0,000 199 |

Um noch die Differenzen zu zeigen, welche zwischen den Versuchen ein und derselben Reihe bestehen, mögen einige Versuchsreihen ausführlich angegeben werden:

3 Elemente $\alpha = 27{,}3$ $s = 2{,}498$ $n = 22{,}67$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ | 27 | 25 | 30 | 28 | 30 | 27 | 25 | 26 | 27 | 27 | 26 |
| | 27 | 26 | 26 | 27 | 25 | 30 | 28 | 30 | 28. | | |

Mittel: $L = 545 : 20 = 27{,}3$ $t = 0{,}00551$.

2 Elemente $\alpha = 19{,}1$ $s = 1{,}676$ $n = 22{,}67$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ | 16 | 16 | 18 | 15 | 16 | 16 | 18 | 16 | 18 | 16 | 16 |
| | 15 | 18 | 17 | 18 | 15 | 17 | 15 | 15 | 16 | 18. | |

Mittel: $L = 345 : 21 = 16{,}4$ $t = 0{,}00331$.

1 Element $\alpha = 11{,}0$ $s = 0{,}941$ $n = 22{,}67$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 4 | 3 | 2,5 | 2 |
| 3 | 2,5 | 2 | 5 | 3 | 3 | 4 | 4. | | | |

Mittel: $L = 56 : 19 = 2{,}9$ $t = 0{,}00058$.

4 Elemente $\alpha = 32{,}4$ $s = 3{,}071$ $n = 22{,}67$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ 33 | 34 | 36 | 38 | 33 | 38 | 32 | 30 | 37 | 40 | 33 |
| 38 | 35 | 40 | 32 | 30 | 37 | 35 | 38. | | | |

Mittel: $L = 669 : 19 = 35{,}2$.

5 Elemente $\alpha = 38$ $s = 3{,}781$ $n = 12.67$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ 25 | 27 | 23 | 27 | 25 | 24 | 30 | 31 | 31 | 24 | 28 |
| 28 | 30 | 28 | 30 | 27 | 24 | 29 | 28. | | | |

Mittel: $L = 519 : 19 = 27{,}3$.

6 Elemente $\alpha = 40{,}4$ $s = 4{,}119$ $n = 12{,}67$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ 35 | 29 | 30 | 30 | 33 | 31 | 34 | 30 | 35 | 30 | 30 |
| 31 | 29 | 27 | 32 | 32 | 31 | 28 | 32. | | | |

Mittel: $L = 589 : 19 = 31{,}0$.

Stellt man die Resultate der vorstehenden Beobachtungen geometrisch dar, indem man zu Abscissen die Stromstärken und zu Ordinaten die zugehörigen Funkendauern wählt, so stellen die entsprechenden Curven zum grössten Theil eine annähernd geradlinige Abhängigkeit der Funkendauer von der Stromstärke dar, mit Ausnahme derjenigen Curven, die sich aus den Versuchen mit dem grossen Inductor bei Parallelschaltung ergeben. Da die Funkendauer erst bei gewissen Werthen der Stromstärke beginnt messbar zu werden und für alle kleineren Intensitäten den Werth $t = 0$ annimmt, erhellt, dass dem Werthe 0 der Funkenlänge nur eine relative Bedeutung zukommen kann.

Der Einfluss der Unterbrechungsgeschwindigkeit ist bei niedrigen Werthen der Stromstärke gering, wird aber mit zunehmender Stromstärke bedeutender, und zwar ist dann die Funkendauer um so kleiner, je schneller die Stromunterbrechung vollzogen wird.

Bei Anwendung des grossen Inductionsapparates ist für den Fall der Hintereinanderschaltung infolge der grösseren Spannung und der stärkeren Wirkung der Extraströme die Funkendauer ungleich grösser als bei Benutzung des kleinen Inductors, während bei Parallelschaltung die Unterschiede fast ganz verschwinden. Die Anwendung des Condensators

beim grossen Inductionsapparate bewirkt in allen Fällen eine Verminderung der Funkendauer, ein Unterschied, der beim kleinen Inductor unmerklich war, weshalb auch hier die Versuche lediglich unter Anwesenheit der Condensationsvorrichtung ausgeführt wurden.

Von den verschiedenen Metallen zeigen Stahl und Kupfer ein wesentlich gleiches Verhalten; das leichter verbrennbare Zink liefert unter sonst gleichen Umständen grössere Funkendauern, Silber aber kleinere. Die relativ kleinsten Funken unter allen in Frage gekommenen Metallen liefert das Platin.[1])

Für eine Anzahl von Versuchen sind neben der Funkendauer und mit Zugrundelegung der dafür gefundenen Werthe diejenigen Wegstrecken berechnet worden, zwischen denen der Funken die auseinandergehenden Contactstifte noch verbindet. Die Berechnung wurde unter Annahme einer gleichförmig verzögerten Bewegung nach der Formel $s = ct - (p/2)t^2$ ausgeführt (vgl. p. 347). Da aber $t^2$ sehr klein ist, bleibt das Glied $(p/2)t^2$ zumeist ohne Einfluss; es besteht also zwischen Funkendauer und Weglänge directe Proportionalität, womit sich denn auch die Vermuthung, dass möglicherweise die zu gleichen Stromstärken gehörigen Wege, auch bei verschiedenen Unterbrechungsgeschwindigkeiten, gleiche Grösse haben könnten, als irrig erwies.

Es ist ferner durch eine Reihe von Versuchen der Nachweis geliefert worden, dass die secundären Funken erst dann entstehen, wenn der primäre Funken aufhört, d. h. also nach vollzogener Stromunterbrechung. Dazu wurde der secundäre Strom nach der Unterbrechungsstelle des primären hingeleitet, sodass beide Funken zugleich im rotirenden Spiegel beobachtet werden konnten. Ein kleines Gestell mit den Kupferdrähten, zwischen denen der secundäre Funken überspringen sollte, wurde bei zunächst stillstehendem Spiegel so aufgestellt, dass die punktförmigen Bilder sowohl des primären als auch des secundären Funkens genau senkrecht untereinander fielen. Dann ergaben aber die Beobachtungen übereinstimmend das Resultat, dass bei Linksdrehung des

1) G. Wiedemann, Electricität. 4. 2. p. 717 u. 756.

Spiegels die Secundärfunken immer unter das linke Ende der entstandenen Lichtlinie des primären Funkens und bei Rechtsdrehung des Spiegels entsprechend unter das Ende der Lichtlinie zur rechten Hand fielen. Das aber würde die oben genannte Thatsache bestätigen.

Bei diesen Beobachtungen machte es sich nothwendig, dass der zu lebhafte primäre Funken durch dunkelfarbiges Glas abgeblendet wurde, da sonst der secundäre Funken, namentlich bei Rotation des Spiegels, nicht sichtbar blieb.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass das Petroleum ein einfaches Mittel ist, um die oft nachtheilig wirkende Zwischenzeit vom Beginne des primären Funkens bis zum Entstehen des secundären zu annulliren, wenigstens bei Anwendung nicht grösserer Inductionsapparate als des gewöhnlichen Stöhrer'schen. So ergab sich z. B. nach Bestreichen der Stahlcontactstifte mit Petroleum unter Anwendung zweier Elemente ($\alpha = 36{,}5^0$) die Dauer des primären Funkens bei 21 Beobachtungen stets = 0.

Ja, es zeigten sogar die folgenden Beobachtungen, nach sorgfältigem Abputzen der Contactstifte, noch eine Verkürzung des primären Funkens bis auf 1—2 mm gegenüber der gewöhnlichen Funkenlänge bei dieser Stromstärke von 11,2 mm. Auch bei Anwendung von 5 Elementen ($\alpha = 45^0$) war die Wirkung des Petroleums die nämliche. Nicht so durchschlagend, wie beim Stahlcontact und Kupfercontact erwies sich die Wirkung des Petroleums bei Zink, Silber- und Platincontact. Hier musste man, um ganz sichere Wirkung zu erreichen, vor jedem einzelnen Versuche die Contactstifte frisch mit Petroleum benetzen.

Beim grossen Weinhold'schen Inductor gelang es weder durch flüssiges Petroleum, noch auch durch Vaseline, die Funkenlänge auf 0 zurückzuführen, wenngleich in allen Fällen eine wesentliche Verkürzung der Funkendauer constatirt werden konnte.

## X. *Ueber die Grundgleichung der stationären Induction durch rotirende Magnete und über eine neue Classe von Inductionserscheinungen;* von E. Budde.

(Hierzu Taf. IV Fig. 22.)

§ 1. Vorbemerkung. Ich glaube, es wäre ein wesentlicher Vortheil, wenn alle deutschen Physiker sich entschlössen, sich an gewisse Conventionen über die Vorzeichen wichtiger Begriffe zu binden. In Bezug auf Anordnung dreiaxiger Coordinatensysteme, Vorzeichnung der Potentialfunctionen etc., Richtung von Flächennormalen u. dgl. herrscht bei uns noch ziemliche Willkür, sodass, wenn man die Rechnungen eines Autors benutzen will, man meist genöthigt ist, erst eine Untersuchung über seine Vorzeichen anzustellen. Wem schweben nicht gleich ein halbes Dutzend + und − vor Augen, wenn er z. B. an das Gauss'sche Oberflächenintegral der Kräfte bei verschiedenen Schriftstellern denkt? In der reinen Mathematik ist die Willkür der Zeichengebung zum Theil berechtigt, zum Theil sogar unentbehrlich; für den Physiker — besonders auch für den Lernenden — ist sie ein offenbarer Nachtheil; feste Gedächtnissregeln und bequeme Vergleichbarkeit der Formeln erhält man nur dann, wenn man sich ein für allemal an bestimmte Conventionen hält. Da irgend jemand vorangehen muss, so erlaube ich mir, hiermit folgende Vorschläge zu machen:

1) Abstossende Kräfte werden ein für allemal positiv gerechnet.

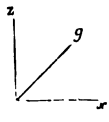
Grund: Für einen Punkt, der vom Coordinatenfang abgestossen oder angezogen wird, stimmen nur bei dieser Vorzeichnung die Vorzeichen der Kräfte mit denen der Beschleunigung.

2) Glaselectricität und nordweisender Magnetismus sind positiv. Der Satz wird hier nur angeführt zur Begründung des Folgenden.

3) Dreiaxige Coordinatensysteme sind ein für allemal so anzuordnen, dass für ein Auge, welches vom Negativen zum

Positiven hin an der ersten Axe entlang schaut, die dritte rechts von der gleichnamigen zweiten liegt. Beispiel: $+x$ nach Osten, $+y$ nach Norden, $+z$ nach oben.

Hauptgrund: Nur diese Anordnung ist mit Satz 2 verträglich. Lassen wir nämlich in der $xy$-Ebene einen Strom von positiver Electricität in der positiven Richtung von $+x$ nach $+y$ hin um den Anfangspunkt kreisen, so ist consequenter Weise der Magnetismus des Stromes positiv zu rechnen nach der Seite der positiven $z$ hin; das ist beim obigen System der Fall. (In einem System $+x$ nach Osten, $+y$ nach Norden, $+z$ nach unten müsste, wenn Glaselectricität positiv ist, nordweisender Magnetismus negativ sein.) Nebengründe: positive Drehungen sind rechtläufig. Für die Rotation der Erde ist der Nordpol positiv. Die meisten mir bekannten Professoren zeichnen ihre Coordinatensysteme beim Unterricht nach dem Schema




Nach dem Vorstehenden ist selbstverständlich: die Axe eines beliebigen rotirenden Körpers ist positiv nach derjenigen Richtung, in welche die positive $z$-Axe fällt, wenn man annimmt, die Drehung geschehe von $+x$ nach $+y$ hin. In Ampère'scher Formulirung: Dreht ein Mensch sich mit, sodass der Kopf vorangeht und das Gesicht nach der Axe gerichtet ist, so liegt die positive Axenhälfte links.

4) Die Potentialfunction $V$ ist diejenige Grösse, deren negativ genommener Differentialquotient nach $x$ die $x$-Componente der Beschleunigung ist. Grund: Gebrauch der besten Autoren; Energie gleich Potential plus lebendiger Kraft.

5) $\Delta^2 V = + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)$. Grund: die Einfachheit der Beziehnung.

6) Spricht man schlechthin von der Normale einer geschlossenen Fläche $S$, so ist die Normale stets nach aussen gerichtet zu denken.

Grund: Bei positivem Inhalt der Fläche hat die Normale dasselbe Vorzeichen, wie die vom Inhalt ausgehenden Kräfte; (5) und (6) liefern zugleich die einfachste Gedächtnissregel für eine Anzahl wichtiger Formeln; siehe unten.

Consequenzen aus (1) bis (6). $M$ sei eine magnetische oder electrische Quantität. Dann gestalten sich in den wichtigsten Sätzen die Vorzeichen wie folgt:

a) Potentialfunction: $V = \int \frac{dM}{r}$.

b) Gauss'scher Oberflächensatz, $N$ die Normale, $dS$ das Element der Fläche:

$$\int \left( X \frac{\partial x}{\partial N} + Y \frac{\partial y}{\partial N} + Z \frac{\partial z}{\partial N} \right) dS = 4\pi M$$

oder:

$$-\int \frac{dV}{dN} dS = 4\pi M.$$

c) Laplace-Poisson'sche Gleichung, wenn $\varkappa$ die körperliche Dichtigkeit der Ladung ist:

$$\Delta^2 V = -4\pi\varkappa.$$

d) Beziehung zwischen dem Gauss'schen Oberflächenintegral und $\Delta^2 V$, wenn $dk$ das Element des von der Fläche $S$ umschlossenen Raumes ist:

$$\int \frac{dV}{dN} dS = \int \Delta^2 V dk.$$

e) Green'scher Satz:

$$\int U \Delta^2 V dk = \int U \frac{dV}{dN} dS - \int \left( \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z} \right) dk$$

oder, wenn $u$ und $v$ die Dichtigkeiten der Ladungen sind, welche die Potentialfunctionen $U$ und $V$ erzeugen:

$$-4\pi \left[ \int U v dk - \int V u dk \right] = \int U \frac{dV}{dN} dS - \int V \frac{dU}{dN} dS.$$

f) Charakteristische Gleichung der Flächenladungen: $N$ sei die nach aussen, $-N$ die nach innen gezogene Normale der Fläche $S$, $\sigma$ die Flächendichtigkeit der Ladung:

$$\frac{\partial V}{\partial N} + \frac{\partial V}{\partial(-N)} = -4\pi\sigma;$$

g) Vectorpotentiale. $S$ sei eine begrenzte Fläche, $s$ ihre Grenzlinie. Bei Anwendung der Stokes'schen Grundgleichung ist diejenige Normale von $S$ als die positive anzusehen, für welche das Vectorpotential rechtläufig ist, oder welche von der nordmagnetischen Seite von $S$ ausgeht, wenn wir $s$ von

einem Strom positiver Electricität in derjenigen Richtung durchflossen denken, in welcher das Vectorpotential die Linie $s$ umläuft. Das ist von Maxwell bereits geschehen; seine Definition: „wenn $F, G, H$ die Componenten des Vectorpotentials, $X, Y, Z$ die der Kraft sind, so ist:

$$X = \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{\partial G}{\partial z},$$

entspricht der obigen Convention.

Die Nummern (b) bis (f) liefern eine äusserst einfache Gedächtnissregel: „In allen Gleichungen, wo $V$ und $\pi$ vorkommen, steht einerseits ein Minuszeichen." Deshalb habe ich auch für die zweite Form des Green'schen Satzes die obige Gestalt gewählt. Die Newton'sche Gravitation lässt sich den obigen Gleichungen vollständig subsumiren durch die Bemerkung: „Ponderable Masse wirkt wie imaginäre Electricität", denn die ponderablen Massentheilchen $m$ und $m'$ haben das Potential $im.im'/r$, wo $i = \sqrt{-1}$.

Die meisten Physiker benutzen bereits das im obigen hingestellte System. Ihren vollen Nutzen äussert die Convention aber erst dann, wenn sie ausschliesslich gebraucht wird. Und da von den Berufeneren niemand darauf gedrungen hat, dass das geschehe, so erlaube ich mir, hiermit den Vorschlag dazu zu machen und um Zustimmung zu bitten.

Im Folgenden sind die obigen Conventionen angewendet.

§ 2. Die Entwickelungen, welche Clausius in seiner Abhandlung[1]) „über die Anwendung des electrodynamischen Potentials etc." niedergelegt hat, gestatten, das Problem der Induction durch rotirende Magnete auf Grund der electrodynamischen Punktgesetze in einer bisher nicht erreichten Allgemeinheit und Schärfe zu behandeln. Die allgemeine Grundgleichung für die stationäre Induction eines rotirenden Magnets soll im Folgenden entwickelt werden, und zwar nach den drei Gesetzen von Weber, Clausius und Riemann. Die Mittel zur Lösung der Aufgabe bei Zugrundelegung der beiden letzteren Gesetze sind der Hauptsache nach in meiner Abhandlung[2]) „Mittel zur praktischen Ent-

1) Clausius, Wied. Ann. 11. p. 249. 1880.
2) Budde, Wied. Ann. 30. p. 100. 1887.

scheidung zwischen den Grundgesetzen von Weber, Riemann und Clausius" gegeben; bei Zugrundelegung des Weber'schen Gesetzes ist die Lösung einfach Sache der directen Rechnung.

Es sei $K$ irgend ein mit constanter Winkelgeschwindigkeit um eine feste Axe rotirender Körper, der magnetische Theile enthält. Die Anordnung der letzteren sei willkürlich, nicht magnetische Theile von $K$ seien keineswegs ausgeschlossen. Ein ruhender Draht $s$ werde mit seinen beiden Enden $s_1$ und $s_2$ dem Körper $K$ dauernd angelegt; damit das möglich sei, muss $K$ an den Stellen, wo $s_1$ und $s_2$ ihn berühren, die Form eines Rotationskörpers haben, dessen geometrische Axe mit der Rotationsaxe zusammenfällt; diese Bedingung sei erfüllt, im übrigen aber die Form von $K$ willkürlich. Im allgemeinen wird in $s$ ein System von zwei superponirten electrischen Strömen entstehen. Die eine Strömung, $i_1$, hat ihren Grund in der unregelmässigen Vertheilung des Magnetismus in $K$. Infolge derselben ändert sich, wenn $K$ den Winkel $d\vartheta$ zurücklegt, der Werth seiner magnetischen Potentialfunction in irgend einem Drahtelement $ds$; daraus entsteht ein Strom in $s$, der, weil jene Aenderung periodisch sein muss, offenbar ein Wechselstrom ist. Die andere Strömung, $i_2$, ist diejenige, welche man z. B. bei der gewöhnlichen Beobachtungsweise „unipolarer" Inductionen wahrnimmt; sie rührt nicht von den Unregelmässigkeiten der magnetischen Vertheilung her, sondern von der stationären mittleren Vertheilung des Magnetismus rings um die Drehungsaxe; sie ist deshalb nicht periodisch, sondern stationär. Je nach der Beobachtungsmethode kommen die beiden Theilströme $i_1$ und $i_2$ zusammen oder getrennt zur Geltung. Ein in $s$ eingeschaltetes Telephon gibt nur $i_1$ an, ein Galvanometer bei rascher Drehung von $K$ nur $i_2$, ein Dynamometer wird von beiden afficirt.

Wir setzen nun voraus, die Beobachtung werde mit dem Galvanometer gemacht; die Untersuchung bezieht sich auf den stationären Strom $i_2$. Die Drehungsaxe nehmen wir zur Axe der $z$ in einem rechtwinkligen Coordinatensystem. Den Raum, welchen der Körper $K$ bei seinen Drehungen bestreicht, theilen wir zunächst in Elementarringe: irgendwo in dem-

selben werde ein Flächenelement $d\omega$ angenommen, dessen Ebene durch die $z$-Axe geht, und durch jeden Punkt des Umfangs von $d\omega$ werde ein Kreis gelegt, dessen Ebene senkrecht zur $z$-Axe steht, und dessen Mittelpunkt in die $z$-Axe fällt. So entsteht ein Ring $\sigma$, dessen Element den Inhalt $d\omega d\sigma$ hat. Zu irgend einem Zeitpunkt $t$ wird entweder der ganze Ring oder ein Theil desselben dem Körper $K$ angehören, ein Theil kann auch ausserhalb $K$ liegen. Jedenfalls hat jedes Element $d\omega . d\sigma$ ein gewisses magnetisches Moment $\mu d\omega d\sigma$, wo $\mu$ entweder Null oder eine endliche beliebig gerichtete Grösse ist. $\mu$ zerfällt in drei Componenten, die wir $A$, $B$, $C$ nennen wollen, und die wir so wählen können, dass sie constant bleiben, wenn das Element $d\omega d\sigma$ sich durch die Rotation von $K$ um die $z$-Axe dreht. Das geschieht, wenn wir festsetzen: die Componente $A$ ist radial; sie fällt in den Radius $p$, der von $d\omega d\sigma$ zur $z$-Axe hinführt. Sie ist positiv zu rechnen, wenn der nordweisende Magnetismus derselben nach aussen, der südweisende nach der $z$-Axe hin gerichtet ist. Die Componente $B$ ist tangential, sie fällt in die Richtung von $d\sigma$; $d\sigma$ selbst wird positiv gerechnet, wenn ein Punkt, der, der Richtung von $d\sigma$ folgend, den Ring durchläuft, die $z$-Axe mit positiver Drehung umkreist; $B$ ist positiv, wenn sein Nordmagnetismus in die positive $d\sigma$-Richtung fällt. $C$ endlich ist axial, parallel zur $z$-Axe, positiv, wenn der Nordmagnetismus nach der positiven $z$-Richtung hin liegt.

Im Laufe einer Umdrehung nimmt nun ein bestimmtes Element $d\omega d\sigma_1$ irgend eines Ringes die Plätze der Reihe nach ein, welche alle anderen Elemente von $\sigma$ zur Zeit $t$ haben, und jedes andere Element $d\omega d\sigma_2$ desselben Ringes kommt einmal an die Stelle von $d\omega d\sigma_1$. Daraus folgt nun offenbar: Nehmen wir die Mittelwerthe von $A, B, C$ über den rotirenden Elementarring $\sigma$ und nennen sie $\overline{A}$, $\overline{B}$, $\overline{C}$, so ist jede stationäre Mittelwirkung, die von dem Ring $\sigma$ ausgeht, einerlei ob rein magnetischer oder electrodynamischer Art, dieselbe, als ob jedes Element von $\sigma$ die drei Momentcomponenten $\overline{A}$, $\overline{B}$, $\overline{C}$ mal $d\omega d\sigma$ hätte. Die Resultante aus $\overline{A}$, $\overline{B}$, $\overline{C}$ nennen wir $\overline{\mu}$. Dann ist $\overline{\mu}$ auf dem ganzen Ring der Grösse nach constant und macht überall mit $z$, $p$ und

$d\sigma$ dieselben Winkel. Einen Idealkörper $\bar{K}$, dessen Elementarringe sämmtlich die Eigenschaft haben, dass $A$, $B$, $C$ in jedem Ring constant sind, wollen wir „axocentrisch magnetisirt“ nennen. Dann folgt aus dem Vorstehenden: Für die Berechnung der electrodynamischen Wirkungen des rotirenden $K$ können wir dies $K$ ersetzen durch einen axocentrischen Magnet $\bar{K}$. Seiner Gestalt nach ist $\bar{K}$ der Rotationskörper, der sämmtliche Lagen von $K$ einhüllt; jeder Elementarring $\bar{\sigma}$ von $\bar{K}$ fällt zusammen mit einem Elementarring $\sigma$ von $K$, und die Componenten der Magnetisirungsintensität von $\bar{\sigma}$ sind die mittleren Werthe $\bar{A}$, $\bar{B}$, $\bar{C}$ der drei Componenten $A$, $B$, $C$, welche sämmtlichen Theilen von $\sigma$ (die leeren mitgerechnet) zukommen. Wollen wir die electrodynamischen Wirkungen des rotirenden $K$ mit seinen magnetischen Wirkungen vergleichen, so sind auch die magnetischen Wirkungen auf den Idealkörper $\bar{K}$ zu beziehen; sie müssen also, wenn man genau verfahren will, am rotirenden $K$ experimentell bestimmt werden. Diese Forderung kommt dem Bedürfniss des Experimentators, wenn er mit wirklich unregelmässig vertheilten Magnetismen arbeiten will, entgegen; denn da dürfte die Bestimmung am rotirenden $K$ überhaupt das einzige practicable Mittel sein, um seine stationären Mittelwirkungen jeder Art kennen zu lernen.

Wir substituiren also ein für allemal $\bar{K}$ an Stelle von $K$ und haben uns dann im Folgenden nur mit axocentrischen Magneten zu befassen. Da ist ohne weiteres klar, dass die Momentanwirkung, die ein solcher zur Zeit $t$ ausübt, zugleich seine stationäre Wirkung für constantes $d\vartheta/dt$ ist, wenn $\vartheta$ der Drehungswinkel. Ferner ist folgende Bemerkung von Nutzen: Ist irgend eine Elementarwirkung, die aus der Rotation von $\bar{K}$ hervorgeht, und die sich auf einen ausserhalb ruhenden Punkt $e$ oder $m$ bezieht, ein genauer Differentialcoëfficient nach $t$, so ist sie zugleich ein genauer Differentialcoëfficient nach $\sigma$ und $\vartheta$, verschwindet also bei der Integration über jeden Elementarring, wie sie bei der Integration nach $t$ über eine ganze Umdrehung verschwinden würde.

Da wir im Folgenden blos mit Mittelwerthen von $A$, $B$, $C$, $\mu$ zu thun haben, kann die besondere Bezeichnung der-

selben durch einen übergesetzten Strich fortgelassen werden; wir schreiben bis auf weiteres $K$, $A$ u. s. w. statt $\overline{K}$, $\overline{A}$ u. s. w.

§ 3. In diesem Paragraphen sollen die vorbereitenden trigonometrischen Rechnungen und Integrationen abgemacht werden. Wir betrachten einen Kreisstrom von verschwindend kleinem Radius $a$; er heisse $s'$, liege fest im Körper $K$ und rotire mit diesem um die $z$-Axe. Ferner sei ein Punkt $\varepsilon$ oder $e$ gegeben, in dem wir uns eine Einheit positiver Electricität concentrirt denken; $\varepsilon$ soll, $e$ soll nicht an der Rotation von $K$ theilnehmen. Die Seitengeschwindigkeiten von $\varepsilon$ heissen $dx/dt$ etc. $e$ oder $\varepsilon$ habe die Coordinaten $x$, $y$, $z$; das Kreiselement $ds'$ habe $x'$, $y'$, $z'$; der Abstand zwischen beiden sei $r$. Wir gehen darauf aus, zwei Ausdrücke herzustellen; dieselben sind:

$$(1) \qquad X_c = ki' \int ds' \left[ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

$$(2) \qquad X_w = ki' \int ds' \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial s'} \sum \left( x - x' \right) \frac{\partial x'}{\partial t} \right].$$

Hierin ist $k$ die Inductionsconstante, $i'$ die constante Stromintensität im Kreise $s'$, und die Differentiation $\partial/\partial t$ bezieht sich auf Aenderungen, welche durch die blosse mechanische Bewegung von $K$ hervorgebracht werden. Die Integration ist über den Kreis $s'$ auszudehnen und späterhin auf den ganzen Körper $K$ zu erstrecken, der zahllose Kreise $s'$ enthält.

Wir setzen in (1) den Drehungswinkel von $\varepsilon$ gleich $\gamma$,

$$x = b \cos \gamma \qquad y = b \sin \gamma \qquad z = z.$$

Ist $d\vartheta/dt$ die Winkelgeschwindigkeit von $K$, so ist $d\gamma/dt = d\vartheta/dt$; also:

$$\frac{dx}{dt} = -b \sin \gamma \frac{d\vartheta}{dt}; \qquad \frac{dy}{dt} = b \cos \gamma \frac{d\vartheta}{dt}; \qquad \frac{\partial z}{dt} = 0.$$

$$\frac{dx}{dt} = -y \frac{d\vartheta}{dt}; \qquad \frac{dy}{dt} = x \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Der Mittelpunkt des Kreises $s'$ habe die Coordinaten $\xi$, $\eta$, $\zeta$, und:

$$\xi = p \cos \vartheta, \qquad \eta = p \sin \vartheta, \qquad \zeta = \zeta.$$

Im Mittelpunkte von $s'$ errichten wir ein Perpendikel auf der Ebene des Kreises $s'$, und zwar nach der magneti-

schen Nordseite der Kreisfläche hin; dasselbe heisse die Axe des Stromkreises. Mit der positiven (nach aussen gerichteten) Richtung von $p$ mache die Axe des Kreises den Winkel $\psi$, und eine durch sie und durch $p$ gelegte „Ebene der $pu$", mache mit der $pz$-Ebene den Winkel $\chi$, der positiv ist in der Richtung einer positiven Drehung um die positive $p$-Richtung. Durch $\xi, \eta, \zeta$ legen wir drei Hülfsaxen der $p, u, v$. Die erste von diesen habe die Richtung von $p$, die zweite liege senkrecht zu ihr, sodass sie durch eine Drehung der $pu$-Ebene um $-\chi$ in die Richtung der positiven $z$ übergeführt werden würde, die dritte senkrecht zu beiden in der durch die Convention des § 1 bestimmten Richtung. Dann ergibt die Betrachtung der sphärischen Dreiecke auf einer um $\xi, \eta, \zeta$ als Mittelpunkt gelegten Kugel für die Cosinus der neun Winkel, welche die Axen der $u, v, w$ mit den Axen der $x, y, z$ machen, folgende Tabelle:

| Winkel von | $x$ | $y$ | $z$ |
|---|---|---|---|
| mit $p$ | $\cos\vartheta$ | $\sin\vartheta$ | 0 |
| „ $u$ | $\sin\vartheta \sin\chi$ | $-\cos\vartheta \sin\chi$ | $\cos\chi$ |
| „ $v$ | $\sin\vartheta \cos\chi$ | $-\cos\vartheta \cos\chi$ | $-\sin\chi$. |

Die neun Grössen genügen den bekannten neun Gleichungen für die Verschiebungsparameter rechtwinkliger Coordinatensysteme. Der Radius $a$, welcher von $\xi\,\eta\,\zeta$ zu $ds'$ hinführt, macht nun mit den Axen der $p, u, v$ die Winkel, deren Cosinus sind:

$$-\sin\psi\cos\varphi, \quad \cos\psi\cos\varphi, \quad \sin\varphi,$$

wenn $\varphi$ der Winkel ist, den $a$ mit dem in die $pu$-Ebene fallenden Radius von $s'$ macht, positiv in der Richtung des in $s'$ kreisenden Stromes. Hieraus finden sich die Winkel, welche $a$ mit den Axen der $x, y, z$ macht, nach bekannter Formel, und damit die Coordinaten von $ds'$:

$$x' = p\cos\vartheta + a(-\cos\vartheta\sin\psi\cos\varphi + \sin\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi + \sin\vartheta\cos\chi\sin\varphi),$$

$$y' = p\sin\vartheta + a(-\sin\vartheta\sin\psi\cos\varphi - \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi - \cos\vartheta\cos\chi\sin\varphi),$$

$$z' = \zeta + a(\cos\chi\cos\psi\cos\varphi - \sin\chi\sin\varphi).$$

Es ist ferner von Interesse, die Winkel zu kennen, welche

die Axe des Kreises $s'$ mit der Axe der $p$, mit einer Senkrechten zu $p$ und $z$, und mit der $z$-Axe macht; wir können die drei Cosinus dieser Winkel mit $A/\mu$, $B/\mu$, $C/\mu$ bezeichnen; dann ist:

$$\frac{A}{\mu} = \cos\psi, \qquad \frac{B}{\mu} = -\sin\psi\sin\chi, \qquad \frac{C}{\mu} = \sin\psi\cos\chi.$$

Dabei ist, wie oben festgesetzt, $A$ positiv nach aussen, $B$ positiv im Sinne der positiven $d\vartheta/dt$ gerechnet.

Den vorstehenden Gleichungen für $x'$, $y'$, $z'$ sieht man nun sofort an, dass:

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = -y'\frac{d\vartheta}{dt}, \qquad \frac{\partial y'}{\partial t} = x'\frac{d\vartheta}{dt}$$

ist, eine später brauchbare Relation. Sie beruht darauf, dass bei den angewandten Coordinaten $\vartheta$ der einzige Winkel ist, der sich bei der Rotation um die $z$-Axe ändert. Wir bilden ferner die Ausdrücke $\partial x'/\partial s'$ etc. und $(\partial/\partial t)(\partial x'/\partial s')$ etc. Es ist:

$$\frac{\partial x'}{\partial s'} = \frac{1}{a}\frac{\partial x'}{\partial\varphi} = \cos\vartheta\sin\psi\sin\varphi - \sin\vartheta\sin\chi\cos\psi\sin\varphi + \sin\vartheta\cos\chi\cos\varphi,$$

$$\frac{\partial y'}{\partial s'} = \sin\vartheta\sin\psi\sin\varphi + \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\sin\varphi - \cos\vartheta\cos\chi\cos\varphi,$$

$$\frac{\partial z'}{\partial s'} = -\cos\chi\cos\psi\sin\varphi - \sin\chi\cos\varphi.$$

Hieraus ergeben sich die einfachen Relationen:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) = -\frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial y'}{\partial s'}, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial y'}{\partial s'}\right) = \frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'}, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) = 0.$$

Führt man dies und zugleich die oben gegebenen Ausdrücke für $dx/dt$ etc. in Gl. (1) ein, so ergibt sich eine bedeutende Vereinfachung derselben. Schreiben wir nämlich Gl. (1) gleich für alle drei Coordinatenrichtungen hin, so findet sich:

$$(3)\quad \begin{cases} X_c = ki'\dfrac{d\vartheta}{dt}\displaystyle\int ds'\left[\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\left(-y\frac{\partial x'}{\partial s'} + x\frac{\partial y'}{\partial s'}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right], \\ Y_c = ki'\dfrac{d\vartheta}{dt}\displaystyle\int ds'\left[\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\left(-y\frac{\partial x'}{\partial s'} + x\frac{\partial y'}{\partial s'}\right) - \frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right], \\ Z_c = ki'\dfrac{d\vartheta}{dt}\displaystyle\int ds'\left[\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\left(-y\frac{\partial x'}{\partial s'} + x\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)\right]. \end{cases}$$

Diese drei Grössen sind aber genaue partielle Differentialquotienten nach $x$, $y$ und $z$ von der Grösse $-\mathfrak{U}_c$, wenn:

$$\mathfrak{U}_c = -ki'\frac{d\vartheta}{dt}\int \frac{x\frac{\partial y'}{\partial s'} - y\frac{\partial x'}{\partial s'}}{r}\,ds'. \tag{4}$$

$\mathfrak{U}_c$ ist also die Kräftefunction von $X_c$, $Y_c$, $Z_c$, und alle drei lassen sich durch Herstellung der einzigen Function $\mathfrak{U}_c$ ausdrücken. Dieses $\mathfrak{U}_c$ muss nun ausgerechnet werden. Wir setzen abkürzend:

$$P = \int \frac{x\frac{\partial y'}{\partial s'} - y\frac{\partial x'}{\partial s'}}{r}\,ds'.$$

Darin ist $ds' = a\,d\varphi$ und $r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}$.

Setzen wir $\varrho = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$, so wird:

$$\begin{aligned} r^2 = \varrho^2 &- 2a(x-\xi)(-\cos\vartheta\sin\psi\cos\varphi + \sin\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi \\ &\quad + \sin\vartheta\cos\chi\sin\varphi), \\ &- 2a(y-\eta)(-\sin\vartheta\sin\psi\cos\varphi - \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi \\ &\quad - \cos\vartheta\cos\chi\sin\varphi), \\ &- 2a(z-\zeta)(\cos\chi\cos\psi\cos\varphi - \sin\chi\sin\varphi), \\ &+ a^2 g, \end{aligned}$$

wo $g$ eine Grösse bezeichnet, deren Ausrechnung unterbleiben kann. Aus dieser Formel lässt sich gleich $1/r$ in Form einer Reihe herstellen, die wir wegen der Kleinheit von $a$ mit dem zweiten Gliede abbrechen. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho} &+ \frac{a(x-\xi)}{\varrho^3}(-\cos\vartheta\sin\psi\cos\varphi + \sin\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi \\ &\quad + \sin\vartheta\cos\chi\sin\varphi), \\ &+ \frac{a(y-\eta)}{\varrho^3}(-\sin\vartheta\sin\psi\cos\varphi - \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\cos\varphi \\ &\quad - \cos\vartheta\cos\chi\sin\varphi), \\ &+ \frac{a(z-\zeta)}{\varrho^3}(\cos\chi\cos\psi\cos\varphi - \sin\chi\sin\varphi). \end{aligned}$$

Multiplicirt man dies mit:

$$\begin{aligned} a\,d\varphi\{&x(\sin\vartheta\sin\psi\sin\varphi + \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\sin\varphi - \cos\vartheta\cos\chi\cos\varphi) \\ &- y(\cos\vartheta\sin\psi\sin\varphi - \cos\vartheta\sin\chi\cos\psi\sin\varphi + \sin\vartheta\cos\chi\cos\varphi)\}, \end{aligned}$$

was der Ausdruck für $(x(\partial y'/\partial s') - y(\partial x'/\partial s'))\,ds'$ ist, so hat man den Integranden von $P$ in integrabler Gestalt. Die Multiplication wird in der Ausführung sehr vereinfacht dadurch,

dass man 1) nur diejenigen Glieder zu berücksichtigen braucht, die $\cos^2\varphi$ und $\sin^2\varphi$ enthalten, weil alle anderen bei der Integration über $d\varphi$ verschwinden, 2) $\cos^2\varphi - \sin^2\varphi = 0$ gesetzt werden kann, da beide bei der Integration über $d\varphi$ die gleiche Grösse $\pi$ ergeben. Damit findet sich:

$$P = \pi a^2 \Big\{ \frac{x-\xi}{\varrho^3}\, x \cos\chi \sin\psi + \frac{y-\eta}{\varrho^3}\, y \cos\chi \sin\psi$$
$$- \frac{z-\zeta}{\varrho^3}\, [(x\cos\vartheta + y\sin\vartheta)\cos\psi + (x\sin\vartheta - y\cos\vartheta)\sin\chi\sin\psi] \Big\}.$$

Multiplicirt man dies mit $-ki'(d\vartheta/dt)$, so hat man das $\mathfrak{U}_c$ der Gl. (4). Dann aber kann man statt $\pi i' a^2$ das magnetische Moment $\mu\, dK$ eines Elementes von $K$ setzen, wenn man $dK$ so gross wählt, dass es gerade den einen Elementarstrom $s'$ enthält. Also wird dann:

$$(5) \quad \left| \begin{array}{l} \mathfrak{U}_c = -k\dfrac{d\vartheta}{dt}\mu \Big\{ \cos\chi \sin\psi \left( \dfrac{x-\xi}{\varrho^3}\, x + \dfrac{y-\eta}{\varrho^3}\, y \right) \\ \qquad - \cos\psi \dfrac{z-\zeta}{\varrho^3} (x\cos\vartheta + y\sin\vartheta) \\ \qquad - \sin\chi\sin\psi \dfrac{z-\zeta}{\varrho^3} (x\sin\vartheta - y\cos\vartheta) \Big\}. dK. \end{array} \right.$$

Hierin ist nun $\mu\cos\chi\sin\psi = C$, $\mu\cos\psi = A$ und $\mu\sin\chi\sin\psi = -B$. Ferner setzen wir $dK$ wieder $= p\, d\omega\, d\vartheta$, $x = b\cos\gamma$, $y = b\sin\gamma$. So findet sich:

$$(6) \quad \left| \begin{array}{l} \mathfrak{U}_c = -k\dfrac{d\vartheta}{dt} p b\, d\omega \Big\{ C \left( \dfrac{x-\xi}{\varrho^3}\cos\gamma + \dfrac{y-\eta}{\varrho^3}\sin\gamma \right) \\ - A\dfrac{z-\zeta}{\varrho^3}\cos(\vartheta-\gamma) + B\dfrac{z-\zeta}{\varrho^3}\sin(\vartheta-\gamma) \Big\}\, d\vartheta. \end{array} \right.$$

Den Eigenschaften des axocentrischen Magnets gemäss können wir dies über jeden Elementarring integriren, indem wir $A$, $B$, $C$ constant setzen. Integrirt man aber über $d\vartheta$, so fällt das Glied, welches den Factor $B$ hat, heraus, und es bleiben nur die Glieder mit $A$ und $C$ zu berücksichtigen. Diese können wir gleich über den ganzen Körper $K$ integriren; wir erhalten eine Grösse, die schlechthin mit $U$ bezeichnet werde:

$$(7) \quad \left| \begin{array}{l} U = -k\dfrac{d\vartheta}{dt} b \int p\, d\omega \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi} \Big[ C \left( \dfrac{x-\xi}{\varrho^3}\cos\gamma + \dfrac{y-\eta}{\varrho^3}\sin\gamma \right) \\ \qquad - A\dfrac{z-\zeta}{\varrho^3}\cos(\vartheta-\gamma) \Big] d\vartheta. \end{array} \right.$$

Hierin sind dann $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die Coordinaten des magnetischen Elementes $dK$ und $\varrho$ sein Abstand von $x$, $y$, $z$. In dieser Form soll der Ausdruck vorläufig aufbewahrt bleiben.

Wir wenden uns nun zu Gl. (2):

$$(2) \qquad X_w = ki' \int ds' \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum (x - x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right]$$

und stellen den Ausdruck:

$$Q = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\sum (x - x')\frac{\partial x'}{\partial t}$$

her. Die Ausführung der Differentiation ergibt zunächst:

$$Q = \frac{1}{r}\left[-\sum \frac{\partial x'}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'} + (x - x')\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial x'}{\partial t}\right) + (y - y')\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial y'}{\partial t}\right)\right].$$

Führt man hierin die Beziehungen:

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial x'}{\partial t}\right) = -\frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial y'}{\partial s'}, \qquad \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial y'}{\partial t}\right) = \frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'},$$

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial x'}{\partial t} = -y'\frac{d\vartheta}{dt}, \quad \frac{\partial y'}{\partial t} = x'\frac{d\vartheta}{dt}$$

ein, so kommt:

$$Q = -\frac{1}{r}\frac{d\vartheta}{dt}\left\{\left(x'\frac{\partial y'}{\partial s'} - y'\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + (x - x')\frac{\partial y'}{\partial s'} - (y - y')\frac{\partial x'}{\partial s'}\right\}$$

$$= -\frac{d\vartheta}{dt}\cdot\frac{1}{r}\left(x\frac{\partial y'}{\partial s'} - y\frac{\partial x'}{\partial s'}\right), \quad \text{also:}$$

$$X_w = -ki'\frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\int^x \frac{\frac{\partial y'}{\partial s'} - y'\frac{\partial x'}{\partial s'}}{r}\, ds',$$

d. i., wie man aus Gl. (4) sieht:

$$(8) \qquad X_w = -X_c, \quad Y_w = -Y_c, \quad Z_w = -Z_c,$$

und die Integrale von $X_w$ $Y_w$ $Z_w$ reduciren sich auf die Kräftefunction $U_w$, wenn:

$$(9) \qquad U_w = -U,$$

und $U$ aus Gl. (7) bestimmt ist.

§ 4. Grundgleichung der Induction nach dem Weber'schen Gesetz. — Zu untersuchen ist die Wirkung des rotirenden axocentrischen Magnets $K$ auf einen ruhenden Draht $s$. Nach dem Weber'schen Gesetz in der von Clausius[1]) gegebenen Umformung übt das Stromelement $ds'$,

1) Clausius, l. c. Gl. (8) p. 618.

welches einem geschlossenen Strome angehört, auf einen Punkt $e$ von der Quantität Eins die Wirkung:

$$(10)\qquad \left\{ \mathfrak{x}_w = ki'\,ds' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \frac{dx}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial s'}\left[(x-x')\frac{\partial x'}{\partial t}\right]\right]\right\}.$$

Dabei ist aus Gründen, die ich in meiner oben citirten Abhandlung auseinandergesetzt habe, die Annahme gemacht, die absoluten Werthe $c'$ und $c_1'$ der Strömungsgeschwindigkeiten beider Electricitäten in $s'$ seien gleich.

Nun sei $ds'$ das Element eines Elementarstromes im rotirenden $K$, $e$ in Ruhe. Dann ist zunächst $(dx/dt)=(dy/dt)=(dz/dt)=0$, also fällt das erste Glied von (10) fort. Ferner ist $\partial/\partial t$ blos auf die Bewegung von $K$ zu beziehen, also $(\partial/\partial t)\left((1/r)(\partial x'/\partial s')\right)$ der Differentialcoëfficient nach $t$ von einer Grösse, die nach jedem Umlauf von $K$ zu ihrem ursprünglichen Werthe zurückkehrt; folglich ist der mittlere Werth von $(\partial/\partial t)\left((1/r)(\partial x'/\partial s')\right)$ gleich Null, und das zweite Glied verschwindet gleichfalls aus der Rechnung. Es bleibt also nur das dritte zu berücksichtigen. Das ist in § 3 bereits integrirt; die stationäre Wirkung des ganzen $K$ auf $e$ wird ausgedrückt durch:

$$(11)\qquad X_w = -\frac{\partial U_w}{\partial x} = +\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad Y_w = \frac{\partial U}{\partial y}, \qquad Z_w = \frac{\partial U}{\partial z},$$

und $U$ ist durch Gl. (7) gegeben. Ein an der Stelle von $e$ gelegenes Drahtelement $ds$ unterliegt also in seiner Richtung der electromotorischen Beschleunigung:

$$\frac{\partial U}{\partial s},$$

und zwischen den beiden Enden eines Drahtes besteht, wenn das erste $s_1$, das zweite $s_2$ heisst, die electromotorische Differenz:

$$(12)\qquad E = U_2 - U_1.$$

$s_2$ ist positiv gegen $s_1$, wenn $U_2 > U_1$, d. h. in diesem Falle: die positive Electricität in $s$ wird nach $s_2$ hingetrieben, wenn $U_2 > U_1$. Legt man also den Draht $s$ mit beiden Enden an

den rotirenden Körper $K$ an, so fliesst der Strom in diesem $K$ von $s_2$ nach $s_1$ hin, wenn $U_2 > U_1$, im Draht $s$ aber von $s_1$ nach $s_2$.

Mit dem Vorstehenden ist die Grundgleichung und zugleich die Grundvorstellung der Induction nach Weber gewonnen: $K$ wirkt nicht auf sich selbst; die ganze Quelle des Inductionsstromes liegt in der directen Einwirkung der magnetischen Theile von $K$ auf die ruhenden Theile von $s$. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob $K$ ausser den magnetischen Theilen auch noch beliebige, an der Rotation theilnehmende, nicht magnetische Theile enthält: es besteht kein principieller Unterschied zwischen den Plücker'schen Versuchen und dem Faraday'schen Versuche der gewöhnlichen „unipolaren" Induction durch einen nackten Magnet.

§ 5. Grundgleichung nach Clausius. $ds'$ sei wieder ein Element eines Elementarstroms, der dem Körper $K$ angehört, $\varepsilon$ sei eine Electricitätseinheit, die gleichfalls in $K$ enthalten ist, also an der Rotation von $K$ theilnimmt. Nach dem Clausius'schen Gesetz wirkt $ds'$ auf $\varepsilon$ mit der Kraft

$$\mathfrak{k}_c = ki'\,ds'\left\{\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{dx}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}. \tag{13}$$

Wenn $\varepsilon$ sich mit $K$ dreht, so ist $\partial r/\partial t = 0$, also reducirt sich (13) auf:

$$\mathfrak{k}_c = ki'\,ds'\left\{\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{dx}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}. \tag{14}$$

Die Integration dieser Gleichung ist in § 3 ausgeführt und reducirt sich auf den Satz: „die Kräftefunction von $K$ auf $\varepsilon$ ist $U$ aus Gl. (7)."

Im Innern von $K$ herrschen also die drei Beschleunigungen:

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \qquad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{15}$$

Durch dieselben ist im Innern von $K$ eine statische Spannung gegeben; der muss eine electrische Ladung von $K$ das Gleichgewicht halten. Diese Ladung besitzt eine Potentialfunction $V$, und die Gleichgewichtsbedingung besteht darin, dass für das ganze Volumen von $K$:

(16) $$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{\partial U}{\partial y}, \qquad \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

sein muss. Aus (16) folgt:

(17) $$V = -U + F,$$

wo $F$ eine Constante, und:

(18) $$\Delta^2 V = -\Delta^2 U.$$

Ferner, ist $S$ irgend eine Fläche in $K$, und errichtet man in einem Punkt derselben zwei Normalen $N$ und $-N$ von entgegengesetzter Richtung, so ist:

(19) $$\frac{\partial V}{\partial N} + \frac{\partial V}{\partial (-N)} = -\left(\frac{\partial U}{\partial N} + \frac{\partial U}{\partial (-N)}\right).$$

Wir legen nun zu grösserer Bequemlichkeit im Augenblick $t$ die Axe der $x$ durch den Punkt $\varepsilon$, sodass $\gamma$ zu Null wird. Dann lässt (7) sich schreiben:

$$U = -k\frac{d\vartheta}{dt} b \int \left(C\frac{x-\xi}{\varrho^3} - A\frac{z-\zeta}{\varrho^3}\cos\vartheta\right) dK.$$

Um $\varepsilon$ als Mittelpunkt legen wir eine kleine Kugel vom Radius $g$ und bilden $U_g$, den Betrag von $U$ für den Inhalt dieser kleinen Kugel. Der Pol derselben falle in die Axe der $x$ und sei der Axe der $z$ abgewandt, ein Element der Kugel hat von $\varepsilon$ den Abstand $\varrho$; $\varrho$ mache mit der Axe der $x$ den Winkel $\alpha$ und die durch $\varrho$ und die $x$-Axe gelegte Ebene mache mit der $xy$-Ebene den Winkel $\beta$. Dann ist zu setzen:

$$\xi - x = \varrho\cos\alpha, \qquad \zeta - z = \varrho\sin\alpha\sin\beta,$$
$$dK = \varrho^2 \sin\alpha\, d\alpha\, d\beta\, d\varrho.$$ Damit wird:

$$U_g = k\frac{d\vartheta}{dt} b \iiint (C\cos\alpha - A\sin\alpha\sin\beta\cos\vartheta)\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta\, d\varrho,$$

Dieser Ausdruck wird bei endlichem $C$ und $A$ augenscheinlich nicht unendlich, sondern um so kleiner, je kleiner man den Radius $g$ der Hülfskugel wählt. Daraus folgt nach bekannten Betrachtungen der Anziehungstheorie:

a) $U$ ist überall endlich und stetig:

b) $\frac{\partial U}{\partial x}$, $\frac{\partial U}{\partial y}$, $\frac{\partial U}{\partial z}$ sind überall endlich:

c) $\Delta^2 U$ ist endlich, wenn $\mu$ stetig ist; aber es wird unendlich in Unstetigkeitsflächen von $C$ oder $A$.

d) Ist $C$ und $A$ innerhalb der Hülfskugel constant, so lässt sich ausserdem die Integration von $U_g$ ausführen und gibt:

$$U_g = 0.$$

Insbesondere gilt dies für $C = A = 0$, also für alle Theile von $K$, die nicht magnetisch sind.

Hiermit ergeben sich nun auf Grund der Gleichungen (16) bis (19) folgende Schlüsse für die „kinetische" Ladung von $K$, welche die Potentialfunction $V$ hervorruft:

Sie besteht erstens aus einem accessorischen Theil, der das $F$ der Gl. (17) erzeugt. Derselbe ist, weil $F$ constant, auf der äusseren Oberfläche von $K$ vertheilt, und zwar in der Gleichgewichtslage. Er kann experimentell willkürlich vermehrt und vermindert werden, indem wir z. B. $K$ isoliren und Funken aufschlagen lassen. Mit dem inneren Gleichgewicht von $K$ hat $F$ nichts zu schaffen, weil es zu $\partial V/\partial x$ etc. im Innern von $K$ keinen Beitrag liefert. Also kann die accessorische Ladung auch nicht aus dem Bedürfniss des inneren Gleichgewichts allein entstehen: ist $K$ isolirt, so ist $F = 0$, und $F$ tritt erst auf, wenn $K$ sich mit äusseren Körpern ins Gleichgewicht setzt, z. B. wenn $K$ zur Erde abgeleitet wird. Wir bemerken gleich noch Folgendes: Legen wir dem $K$ einen ruhenden Draht $s$ an, so erhalten wir die Wirkung eines beliebigen $F$ auf $s$ auch dann, wenn wir uns allen Magnetismus aus $K$ entfernt und seine Oberfläche künstlich zum Potentialniveau $F$ geladen denken. Nun ist aber klar, dass ein solcher Körper $K$, der blos eine Gleichgewichtsladung gewöhnlicher Art hat, nie eine dauernde Induction in $s$ hervorbringen kann. Also kann $F$ das überhaupt nicht: die accessorische Ladung ist für unser Problem gleichgültig, und wir lassen $F$ einfach bei Seite.

Dann bleibt die „wesentliche kinetische Ladung" übrig. An allen Stellen, wo $\mu$ continuirlich ist, hat der Körper $K$ im allgemeinen eine körperliche Ladung von der Dichtigkeit $\varkappa$, wo nach Gl. (18):

$$\varkappa = + \frac{\Delta^2 U}{4\pi}. \tag{20}$$

In Discontinuitätsflächen von $\mu$ hat diese Gleichung keine

Gültigkeit mehr; dort tritt eine Flächenladung auf, welche nach Gl. (19) die Flächendichtigkeit $\sigma$ hat, wenn:

$$\sigma = + \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial U}{\partial N} + \frac{\partial U}{\partial(-N)}\right). \tag{21}$$

Endlich ist, wie aus den vorstehenden Gleichungen folgt, für jede kleine Kugel vom Radius $g$ in nicht magnetischen Theilen von $K$:

$$U_g = - V_g \quad \text{also:} \quad V_g = 0. \tag{22}$$

Das ist nur möglich, wenn jede Kugel, die ganz aus nicht magnetischem Material besteht, die Quantität Null von freier Electricität enthält, und das ist nur möglich, wenn alle nicht magnetischen Theile die Ladung Null haben. So erhalten wir auf einem kleinen Umweg sehr einfach das Resultat: „nicht magnetische Theile von $K$ haben keine kinetische Ladung"; für sie ist $\Delta^2 U = 0$. Das gilt auch für die äusseren Grenzflächen, mit denen die nicht magnetischen Theile von $K$ etwa an Luft grenzen. Denn wir können immer fingiren, dass der Raum, welcher $K$ unmittelbar umgibt, mit Ausschluss der in ihm enthaltenen materiellen Theile, an der Rotation von $K$ theilnehme; die Gleichung $\mu = 0$ setzt sich dann in diesen Raum fort, also auch die Gleichung $V_g = 0$. Bezüglich der Anwendung von Gl. (20) und (21) ist nun noch eine kleine Betrachtung erforderlich, die ich in meiner früheren, oben citirten Abhandlung, weil sie nebensächlich war, durch Vergoldung des Magnets $K$ umgangen habe, die aber hier gemacht werden muss. Man darf nicht vergessen, dass Continuität oder Discontinuität der Materie, resp. der magnetischen Ladung, und Discontinuität der Bewegung Begriffe sind, die nur mit Vorbehalt auf physikalische Körper angewendet werden dürfen. Wir führen die Betrachtung an einem Stahlmagnet durch, der an Luft grenzt. Wenn wir die Masse des Stahls und ihren Magnetismus als continuirlich im Innern von $K$ behandeln, so ist das eine mathematische Fiction; in Wirklichkeit besteht ja die Stahlmasse aus discontinuirlichen Molecülen, und der Magnetismus, resp. die Molecularstromthätigkeit, ist mit den ponderablen Molecülen so eng verknüpft, dass wir auch für $\mu$

keine strenge Continuität annehmen können. Den Mittelwerth des wirklichen Zustandes, der im Innern des Stahlmagnets herrscht, ersetzen wir durch die Annahme continuirlicher Raumerfüllung; dem liegt die Annahme zu Grunde, dass ein kleiner Körpertheil $dK$, in dem ponderable Molecüle und Molecularströme sich irgendwie stationär bewegen, im Mittel gerade so wirkt, wie wenn $dK$ continuirlich mit einer gewissen Masse $m\,dK$ und einem gewissen magnetischen Moment $\mu\,dK$ erfüllt wäre. Machen wir aber diese Annahme für das Innere von $K$, so müssen wir auch Entsprechendes für seine „Grenzfläche" annehmen. Dieselbe ist dann eigentlich keine Grenzfläche, sondern eine Grenzschicht. In einer gewissen Tiefe dieser Grenzschicht sind nur Stahlmolecüle in derselben vorhanden, und zwar im Mittel so viele per Raumeinheit, wie das dem Begriff „Stahl" entspricht. Weiter nach aussen enthält aber die Raumeinheit nicht mehr so viele Stahlmolecüle; diese Molecüle und die mit ihnen verbundenen Molecularströme lassen vielmehr zeitweilig bei ihren thermischen Bewegungen freie Räume offen; in diese können Luftmolecüle eindringen. Noch weiter nach aussen kommt eine Schicht, in welche die Stahlmolecüle bei ihren thermischen Bewegungen nur noch vereinzelt eindringen, während die Luftmolecüle dort schon die Mehrheit bilden. Zu äusserst endlich kommt der Luftraum, in den keine Stahlmolecüle mehr eindringen. Die Grenzschicht besteht also aus einer Reihe von Schichten, in denen der mittlere Stahlgehalt allmählich abnimmt. Die ganze Reihe dieser Schichten kann äusserst dünn sein; ihre Grösse hängt offenbar ab von den unbekannten Amplituden der thermischen Bewegungen, welche die Stahlmolecüle ausführen. Aber wenn die ganze Dicke der Grenzschicht auch nur kleine Bruchtheile von der Distanz zweier Stahlmolecüle beträgt, sie ist doch nicht in aller Strenge unendlich dünn, sondern endlich. Wollen wir also die Grenzschicht analog dem Innern des Magnets behandeln, so dürfen wir in ihr $m$ und $\mu$ nicht eigentlich discontinuirlich setzen, sondern müssen beiden Grössen einen continuirlichen, wenn auch ausserordentlich raschen Abfall zuschreiben, der sich in der Grenz-

schicht vollzieht. Mutatis mutandis gilt die Betrachtung für irgend welche Grenzen zwischen zwei beliebigen Körpern. Diese Grenzschichten sind offenbar die Stelle, wo wir die sogenannten Flächenladungen zu suchen haben. Im Grunde sind die sogenannten Flächenladungen nur körperliche Ladungen, die mit enormer Dichtigkeit auf einen Raum von sehr geringer Dicke zusammengedrängt sind. Es ist eine zweite Fiction, wenn wir sie, um die mathematische Behandlung bequemer zu machen, als Flächenladungen behandeln.

Bekanntlich ist zugleich in der nächsten Umgebung eines in Luft rotirenden Magnets die Luft, wahrscheinlich auch Feuchtigkeit etc., durch Adsorption verdichtet, und die innersten Schichten dieser Adsorptionshaut adhäriren dem Magnet so fest, dass sie mit ihm rotiren. Diese innerste Schicht, nebst der Grenzschicht, ist electrisch leitend; denn wir können einen galvanischen Strom hindurchschicken, der sogar bei ziemlich lockerer Berührung von $K$ mit einem Leitungsdraht nicht allzugrossen Widerstand findet. Für unseren Zweck folgt nun daraus:

Besteht $K$ aus magnetischen und unmagnetischen Theilen, die mit scheinbar scharfer Grenze aneinander stossen, so liegen die Ladungen, welche wir oben als kinetische Flächenladungen von der Dichtigkeit $\sigma$ bezeichneten, in den Grenzschichten beider Theile. Ist $K$ ein nackter Stahlmagnet in Luft, so liegen die gleichen Ladungen in der Grenzschicht, welche den Uebergang vom Stahl zur adsorbirten Adhäsionshaut macht. In beiden Fällen hat diejenige äusserste Schicht, welche die wahre Grenze der rotirenden Masse bildet, nämlich die adsorbirte Adhäsionshaut von $K$, keinen Magnetismus — vom Paramagnetismus des atmosphärischen Sauerstoffs kann man aus nahe liegenden Gründen absehen — also auch keine kinetische Ladung. Hieraus folgt nun: an der äussersten Grenze von $K$, die adhärirende Luftschicht mit eingerechnet, ist $V$ continuirlich, $\partial V/\partial N + \partial V/\partial(-N) = 0$. Dasselbe gilt für $U$. Also ist auch noch im Punkt $x, y, z$ unmittelbar ausserhalb $K$, in den Enden eines angelegten Drahts, bis auf verschwindend kleine Grössen:

$$V = -U,$$

wenn bei der Herstellung von $U$ der Radius $b$ gleich $\sqrt{x^2+y^2}$ gesetzt wird.

Wir wenden uns nun zu der Frage: Wie wirkt die Rotation von $K$ auf ein ausserhalb ruhendes Drahtelement? Das Drahtelement sei $ds$ und habe die Coordinaten $x, y, z$.

Nach dem Clausius'schen Gesetz wirkt das Element $ds'$ eines Elementarstroms von $K$ auf eine in $xyz$ befindliche Electricitätseinheit direct mit der Kraft:

$$X = ki'\,ds'\left\{\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\sum \frac{dx}{dt}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right\}. \tag{23}$$

Für unseren Fall verschwindet das erste Glied dieses Ausdrucks, weil $ds$ ruht, und das zweite, weil es ein genauer Differentialquotient nach $t$ ist. Also: eine directe stationäre Einwirkung von $K$ auf $ds$ existirt überhaupt nicht.

Nun wirkt aber die wesentliche kinetische Ladung von $K$ mit ihren electrostatischen Kräften auf $ds$ — die electrodynamischen Kräfte derselben sind offenbar zu vernachlässigen, weil sie den Factor $k^2$ haben. Und zwar erzeugt $V$ zwischen den beiden Enden von $ds$ die electromotorische Differenz:

$$-\frac{\partial V}{\partial s}\,ds,$$

also zwischen den beiden Enden $s_1$ und $s_2$ eines beliebigen Drahtes die Differenz:

$$V_1 - V_2$$

in der Richtung $s_1$ nach $s_2$ hin. Liegen die Enden von $s$ dem Körper $K$ an, so ist $V = -U$, wie oben gezeigt, also:

$$E = U_2 - U_1 \tag{24}$$

die Hauptgleichung für die electromotorische Kraft des in der Leitung entstehenden Stromes. Dieselbe ist identisch mit (12), also liefert das Clausius'sche Gesetz dieselbe Induction wie das Weber'sche. Dabei besteht aber zwischen beiden Theorien der schärfstmögliche Gegensatz in Betreff der aus ihnen resultirenden Anschauungen. Nach Weber lag die ganze Quelle der stationären Induction in der directen Einwirkung von $K$ auf $s$; nach Clausius ist diese directe Einwirkung gar nicht vorhanden, sondern die

ganze Quelle der Induction liegt in der eigentümlichen Anordnung der wesentlichen kinetischen Ladung. Diese schlürft durch $s_1$ und $s_2$ verschiedene Quantitäten von Electricität ein, kann sich aber nicht mit ihnen ins Gleichgewicht setzen, weil die vom Magnetismus ausgehenden Kräfte immer wieder die ursprüngliche Anordnung der kinetischen Ladung verlangen. Die Rechnung nach dem Clausius'schen Gesetz ist viel verwickelter als die nach dem Weber'schen, weil sie indirect geführt werden muss, die resultirende Vorstellung aber im Grunde eben so einfach.

§ 6. Induction nach Riemann's Gesetz. Hier gebe ich nur kurz das Resultat an. Die Rechnung verläuft, wie beim Clausius'schen Gesetz. Von diesen unterscheidet sich das Riemann'sche durch ein Zusatzglied:

$$\xi_r = -ki'\,ds'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{\partial x'}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}.$$

Dieses Glied ist von der Bewegung von $e$ oder $\varepsilon$ unabhängig. Es tritt daher 1) in der directen Wirkung von $K$ auf $e$ oder $ds$ auf, 2) in der Riemann'schen Kräftefunction $V$ der kinetischen Ladung, und zwar mit dem entgegengesetzten Vorzeichen wie ad (1). Infolge dessen hebt es sich heraus, und die Riemann'sche Schlussgleichung lautet, wie die Weber'sche und Clausius'sche:

$$E = U_2 - U_1. \tag{25}$$

Die resultirende Vorstellung vom Hergang der Induction hält die Mitte zwischen den beiden früheren. Es existirt eine directe Einwirkung von $K$ auf $ds$, und eine indirecte durch kinetische Ladung von $K$. Letztere überwiegt; sie hebt die directe Wirkung auf, und es bleibt von der indirecten ein Rest übrig, der $E$ hervorruft.

Noch ist zu bemerken, dass die wesentliche kinetische Ladung nach Riemann nicht gleich Null ist. Welcher praktische Schluss daraus zu ziehen sei, das habe ich in meiner vorhin citirten Abhandlung schon gezeigt; hier hat der Punkt kein Interesse, weil der fragliche Umstand auf die Induction keinen Einfluss übt.

Der Leser wird längst bemerkt haben, dass die Vorstellungen, zu denen die drei Grundgesetze führen, bereits in früheren Theorien der Induction durch rotirende Magnete aufgetreten sind, aber als mehr oder weniger willkürliche Annahmen. Erst durch Anwendung der Grundgesetze wird der Gegensatz zwischen ihnen scharf hingestellt und auf den Gegensatz bestimmter Grundannahmen reducirt; leider wird zugleich bewiesen, dass die ganz verschiedenen Grundvorstellungen ganz identische experimentelle Resultate liefern, dass also eine Verification auf dem Gebiet der Induction selbst nicht möglich ist.

§ 7. Gemeinschaftliche Folgerungen aus allen drei Grundgesetzen. Wir sind nach allen drei Grundgesetzen zu den Hauptgleichungen:

$$E = U_2 - U_1. \tag{12}$$

$$\left\{ U = -k\frac{d\vartheta}{dt} b \int p\, d\omega \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi} \left[ C\left( \frac{x-\xi}{\varrho^3}\cos\gamma + \frac{y-\eta}{\varrho^3}\sin\gamma \right) - A\frac{z-\zeta}{\varrho^3}\cos(\vartheta-\gamma) \right] d\vartheta \right. \tag{7}$$

gelangt. Die zweite von diesen legt es unmittelbar nahe, $U$ in zwei Theile zu spalten, von denen der eine blos vom axialen, der andere blos vom radialen Magnetismus von $K$ abhängt. Wir setzen:

$$U = U_z + U_p. \tag{26}$$

$$U_z = -k\frac{d\vartheta}{dt} b \int p\, \overline{C} \left( \frac{x-\xi}{\varrho^3}\cos\gamma + \frac{y-\eta}{\varrho^3}\sin\gamma \right) d\omega\, d\vartheta. \tag{27}$$

$$U_p = k\frac{d\vartheta}{dt} b \int p\, \overline{A}\, \frac{z-\zeta}{\varrho^3}\cos(\vartheta-\gamma)\, d\omega\, d\vartheta. \tag{28}$$

Beide Integrale sind über den ganzen Inhalt des von $K$ bestrichenen Raumes zu erstrecken, und in beiden sind $\overline{C}$ und $\overline{A}$ die axocentrischen Mittelwerthe der axialen und der radialen Magnetisirung, bei denen wir jetzt zu grösserer Deutlichkeit wieder die übergesetzten Striche schreiben. $U_z$ lässt sich sehr einfach auf eine bekannte Function von $\overline{C}$ reduciren. Wir bilden das Vectorpotential der axialen Componente des Magnetismus von $K$, also das Integral des Vec-

torpotentials von $\overline{C}dK$. Heisst das Vectorpotential $W_z$, und sind $F$, $G$, $H$ seine drei Componenten, so ist nach Maxwell[1]):

$$(29)\quad \left\{ \begin{array}{l} F = \iiint -\overline{C}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\eta}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \qquad G = \iiint \overline{C}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\xi}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \\ \qquad\qquad H = 0. \end{array} \right.$$

Dazu haben wir die identische Gleichung:

$$(30)\qquad W_z = F\cos(W_z, x) + G\cos(W_z, y).$$

Nun ist klar, dass das Vectorpotential irgend eines Elementarringes wegen der Constanz von $\overline{C}$ senkrecht auf der Ebene stehen muss, die durch $x, y, z$ und die Axe des Elementarringes, also die $z$-Axe geht. Da das für alle Elementarringe gilt, so gilt es auch für das Integral $W_z$. $W_z$ steht also senkrecht auf $b$ und liegt parallel der $xy$-Ebene. Zugleich ist es für positives $C$ in Bezug auf die $z$-Axe rechtläufig. Daraus folgt:

$$\cos(W_z, x) = -\sin\gamma, \qquad \cos(W_z, y) = \cos\gamma.$$

Also:

$$(31)\qquad W_z = \iiint \overline{C}\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\xi}\cos\gamma + \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\eta}\sin\gamma\right)dK.$$

Dies Integral ist aber identisch mit dem Integral in Gl. (27) also:

$$(33)\qquad U_z = -k\frac{d\vartheta}{dt}\,b\,W_z.$$

$U_z$ liefert die bekannten Erscheinungen, welche unter dem Namen unipolare Induction, Plücker'sche Versuche etc., umlaufen. Sie haben alle das miteinander gemein, dass sie von der axialen Magnetisirung von $K$ abhängen. Wenn $U_p$ nicht existirte, so könnte man ruhig den Namen „unipolare Induction" für alle weiter brauchen, freilich in erweitertem Sinn, und nicht in der speciellen Bedeutung, die W. Weber ursprünglich mit der Benennung verband. Angesichts der Form von (7) drängt sich aber die Eintheilung der Inductionen in solche, die von $\overline{C}$, und solche, die von $\overline{A}$ abhängen, geradezu auf, und demgemäss auch die Benennung: den Inductionen, die von $U_z$ abhängen, lege ich den Namen „axiale

1) Maxwell, Treatise 2. p. 28. 1873.

Induction" bei; derselbe ist bekanntlich von Matteucci schon in engerem Sinne gebraucht worden.

Ihnen gegenüber heissen die Inductionen, welche aus $U_p$ hervorgehen, „radiale". Dieselben bilden eine neue, bisher nicht beobachtete Classe von Erscheinungen, die wir jetzt etwas näher ansehen wollen. Aus Formel (28) folgt:

1) $U_p$ hängt nur von $\overline{A}$ ab und hat im allgemeinen einen endlichen Werth, wenn $\overline{A}$ von Null verschieden ist. Um $U_p$ rein und in möglichster Stärke darzustellen, hat man die Theile eines Magnets so anzuordnen, dass sie sämmtlich ihre Südpole oder sämmtlich ihre Nordpole der Drehungsaxe zukehren. (Lässt man einen gewöhnlichen Stabmagnet, dessen Nord- und Südhälfte gleich stark sind, und dessen geometrischer Aequator zugleich Medianebene der Magnetisirung ist, um einen Durchmesser seines Aequators rotiren, so ist $A$ im Mittel $= 0$, also keine radiale Induction wahrnehmbar.)

2) $U_p$ ist Null in der $z$-Axe, wegen $b = 0$.

3) Diejenigen Theilchen $dK$, für welche $z - \zeta$ positiv ist, liefern bei positivem $\overline{A}$ positive Beiträge zu $U_p$, diejenigen, welche negatives $z - \zeta$ besitzen, liefern bei positivem $A$ negative Beiträge. Nehmen wir also an, dass, wie es praktisch in der Regel der Fall sein wird, für einen gegebenen Körper $K$, $\overline{A}$ durchweg positiv oder durchweg negativ sei, so gibt es eine Fläche, in welcher die entgegengesetzten Beiträge der verschiedenen $dK$ einander gerade aufheben, sodass dort $U_p = 0$ ist. (Ist $K$ ein regelmässig magnetisirter Rotationskörper, dessen Aequatorebene zugleich Symmetrieebene der radialen Magnetisirung ist, so fällt die Fläche $U_p = 0$ mit der Aequatorebene von $K$ zusammen.) Diese Fläche soll „der Aequator des radialen Magnetismus" abgekürzt „der Aequator" heissen.

Aus (2) und (3) folgt: Legt man von den beiden Enden eines ruhenden Drahtes $s$ das eine in die $z$-Axe, das andere im Aequator an $K$, so entsteht in dem Draht kein Strom. Das dürfte ein Grund sein, weshalb die Existenz der radialen Induction bis jetzt nicht zufällig gefunden wurde.

4) $U_p$ ist Null im Aequator, in der Axe und im Unendlichen. Geht man vom Aequator in der $\pm z$-Richtung aus, so ist $U_p$ zunächst auf der einen Seite des Aequators positiv und wachsend, auf der anderen negativ und algebraisch abnehmend. Der absolute Werth von $U_p$ wächst anfangs, wenn man sich vom Aequator entfernt, dann nimmt er wieder ab. Er besitzt also eine Maximumfläche, welche nothwendig eine Rotationsfläche, also bestimmt ist durch einen ihrer Meridianschnitte; der Schnitt mit der $xz$-Ebene hat die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial U_p}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial U_p}{\partial z}\right)^2 = 0.$$

Da diese Gleichung nur gelöst werden kann, wenn $\overline{A}$ überall bekannt ist, lässt sich über die Form der Maximumfläche nichts allgemeines aussagen. Demgemäss kann man auch für den Strom, der in einem irgendwie an $K$ angelegten Draht entsteht, keine allgemein gültige einfache Vorzeichenregel aufstellen. Wohl aber ist das thunlich, wenn man ein-für allemal das eine Ende des Drahtes, etwa $s_1$ in die $z$-Axe oder in den Aequator verlegt. Das andere Ende, $s_2$, kann man dann an einer beliebigen Stelle $s_2$ des Raumes anbringen, wenn man diese Stelle durch eine an der Rotationsaxe befestigte Metallscheibe mit der Axe in leitende und zugleich rotirende Verbindung setzt. Dann lautet das Vorzeichengesetz: „Der inducirte Strom fliesst im Draht $s$ von $s_1$ nach $s_2$ hin, wenn $s_2$ auf der positiven Seite des Aequators liegt, und wenn der Nordmagnetismus in $K$ nach aussen gerichtet ist," oder kürzer: „In der rotatorisch positiven Metallscheibe fliesst der Strom antiparallel den Magneten". Der Strom kehrt sich um: 1) wenn $s_2$ den Aequator überschreitet, 2) wenn die Rotationsrichtung, 3) wenn $\overline{A}$ umgekehrt wird.

Durch diese Eigenschaften ist die radiale Induction so deutlich gekennzeichnet, dass jede Verwechslung mit der axialen unmöglich wird.

§ 8. Das Experiment. Aus dem Vorstehenden erwächst zunächst die Aufgabe, die Existenz oder Nichtexistenz der radialen Induction experimentell nachzuweisen. Zu dem

Zweck habe ich folgenden Apparat herstellen lassen: Auf einer drehbaren Axe $pq$ Fig. 22 (Aufriss, die Messingtheile schraffirt) sitzen ausser einer Triebwelle für den Schnurlauf drei Messingscheiben, zwei äussere $L_1$ und $L_2$, eine mittlere $L_3$. Die beiden äusseren sind einfache kreisförmige Messingplatten mit glattem Rand, dem zwei, in der Figur nicht gezeichnete, Contactfedern $c_1$ und $c_2$ anliegen; beide Scheiben haben je 6 cm Radius. Die mittlere Scheibe ist etwas dicker, hat nur 3 cm Radius und trägt auf ihrem Rande 24 gegen die Axe gerichtete Schraubenlöcher. In diese sind 24 kleine Magnete $M_1 M$ radial eingeschraubt, sodass die mittlere Scheibe mit den Magneten einen sternförmigen Körper bildet, dessen 24 Strahlen die 24 Magnete sind. Jeder Magnet $M$ hat 3 cm Länge, 0,45 cm Radius, Cylindergestalt mit einer sehr leichten Abschrägung am inneren Ende. Alle sind so magnetisirt, dass ihre Nordpole nach aussen gerichtet sind, während die Südpole sich der Axe zukehren. Der hiesige Mechaniker Eberhardt hat den Apparat im übrigen befriedigend ausgeführt, nur ist unglücklicher Weise der Stoff, den man uns unter dem Namen Stahl verkauft hat, so schlecht, dass seine Coërcitivkraft auch nach sorgfältiger Härtung nur einen sehr geringen Werth aufweist. Der einzelne Magnet $M$ hat im Durchschnitt nur 44 C.-G.-S.-Einheiten des Moments. Da ich in Constantinopel keineswegs darauf rechnen kann, binnen weniger Wochen etwas besseres zu finden, so habe ich einstweilen mit den schwachen Magneten gearbeitet; die Beobachtung geschah mittelst eines dickdrähtigen Ruhmkorff'schen Galvanometers mit astatischem Nadelpaar und ohne Spiegelablesung. Es wurde constatirt, dass ein Scalentheil desselben in der Nähe des Nullpunktes sehr nahe die Stromstärke 1/184000 Daniell/Siemens, d. i. 0,00000063 C.-G.-S-Einheiten repräsentirt.

Die Drehung des Apparates besorgte ein Gehülfe; eine kleine Zunge von steifem Papier wurde so am Apparat angebracht, dass die Köpfe sämmtlicher Magnete beim Drehen gegen sie anschlugen, und dem Gehülfen wurde die Aufgabe gestellt, den dadurch erzeugten Ton constant zu halten, was in der Regel sehr gut gelang. Der Sinn der Drehung wird

unten mit willkürlicher Wahl des Vorzeichens als „rechts herum“ und „links herum“ bezeichnet.

Von den beiden Kupferdrähten, die zum Galvanometer führen, wurde nun der eine, dessen Ende $s_1$ heissen mag, zunächst fest an die Axe des Apparats gelegt, der andere an einer willkürlich gewählten Stelle der Scheiben $L_1$ und $L_2$ angebracht und der Ausschlag des Galvanometers notirt. Jedesmal wurde zuerst ein Satz von Beobachtungen „rechts herum“, dann ein zweiter „links herum“ genommen, weil dabei wenigstens für den einzelnen Satz die Constanz der Drehungsgeschwindigkeit verbürgt werden konnte. Die Reibung der Kupferdrähte am Messing lieferte einen schwachen Thermostrom, der sich durch Asymmetrie der Ausschläge kundgibt; diese Asymmetrie mag aber auch theilweise daran liegen, dass es dem Gehülfen leichter wurde, schnell und regelmässig rechts herum zu drehen, als links herum. Einen willkürlich ausgewählten Satz von Beobachtungen gibt folgende Tabelle.

| $s_2$ liegt | Ausschlag bei Drehung rechts herum | Ausschlag bei Drehung links herum | Differenz |
|---|---|---|---|
| 1) an der Axe . . . . . | −2 | −2 | 0 |
| 2) auf der Mitte der Radien von $L_1$ | −2 | −½ | −1,5 |
| 3) am Rande von $L_1$ . . . . . | −4 | +2 | −6 |
| 4) am Rande von $L_2$ . . . . . | +3 | −6 | +9 |
| 5) auf der Mitte der Radien von $L_2$ | −½ | −3 | +2,5 |

Die Abhängigkeit der Induction von $b$ und die Umkehrung derselben beim Ueberschreiten des Aequators ist hiermit dargethan.

Hierauf wurden die Galvanometerdrähte an den Contactfedern $c_1$ und $c_2$ befestigt, sodass also $s_1$ am Rande von $L_1$, $s_2$ am Rande von $L_2$ anliegt; die Ausschläge waren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6) | +10 | −5 | Diff. 15 |

Bezeichnet man die Ausschlagsdifferenzen durch ihre Ordnungsnummern, so ist hiernach;

$$(6) = (4) - (3),$$

wie es der Existenz einer Kräftefunction $U$ entspricht.

Eine besondere Verification der Vorzeichen ergab den

Satz: „der Strom des Versuchs (6) fliesst durch das Galvanometer von der rotatorisch negativen Scheibe zur positiven"; derselbe entspricht der Theorie.

Ich habe nun auch noch einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment versucht. Bei dem Genauigkeitsgrad, den meine Versuche erreichen, lässt sich der Ausdruck $U_p$ für den Rand einer Scheibe $L_1$ unter der vereinfachenden Voraussetzung berechnen, dass der gesammte Radialmagnetismus $A$ der 24 Magnete in einem Ring von unendlich kleinem Querschnitt enthalten sei, der durch die Mittelpunkte aller Magnete geht. Dieser Kreis hat dann den Radius $\frac{3}{4}b$, wenn $b = 6$ cm. In magnetischem Maass, wo $k = 1$, ist dann:

$$U_p = \tfrac{3}{4}\frac{d\vartheta}{dt} b^2 \bar{A}\, d\omega \,.(z-\zeta)\int_0^{2\pi} \frac{\cos(\vartheta-\gamma)}{\varrho^3}\, d\vartheta$$

und:
$$2\pi \,.\, \tfrac{3}{4}b \,.\, A\, d\omega = 24\, M = 24 \,.\, 44\,,$$

also:
$$U_p = \frac{24.44}{2\pi}\frac{d\vartheta}{dt}\, b\,(z-\zeta)\int_0^{2\pi}\frac{\cos(\vartheta-\gamma)}{\varrho^3}\, d\vartheta\,.$$

Hierin ist bei meinem Apparat $z - \zeta = 2{,}75 = 0{,}46b$:

$$\varrho = \sqrt{b^2 + (\tfrac{3}{4}b)^2 + (z-\zeta)^2 - \tfrac{3}{2}b^2\cos(\vartheta-\gamma)}\,.$$

Setzt man $\vartheta - \gamma = \pi - 2\beta$, so wird:

$$\frac{1}{\varrho^3} = \frac{1}{\sqrt{3{,}27}^3}\cdot\frac{1}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\beta}^3} \quad \text{für } \varkappa = 0{,}96\,.$$

Also:

$$U_p = \frac{22.44}{2\pi}\frac{d\vartheta}{dt}\cdot\frac{1}{6}\,.\,0{,}46\,\frac{1}{\sqrt{3{,}27}^3}\,.\,4\int_0^{\pi}\frac{1-2\cos^2\beta}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\beta}^3}\, d\beta\,.$$

Das Integral ist, wenn $K$ und $E$ die vollständigen elliptischen Integrale erster und zweiter Art bedeuten:

$$\frac{1}{1-\varkappa^2}E - 2\frac{K-E}{\varkappa^2}\,.$$

Für $\varkappa = 0{,}96$ ist $E = 1{,}09$ und $K = 2{,}69$, also:

$$\int_0^{\pi}\frac{1-2\cos^2\beta}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\beta}^3}\, d\beta = 10{,}1 \text{ und damit:}$$

$$U_p = 88 \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Wird demnach $s_1$ an den Rand von $L_1$, $s_2$ an den von $L_2$ gelegt, so ist die electromotorische Kraft:

$$2\,U_p = 176 \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Der Widerstand der Galvanometerleitung wurde zu 0,49 Siemens bestimmt, d. h. $46 . 10^7$ C.-G.-S-Einheiten. Damit ergibt sich die Stromstärke $J$ in Scalentheilen des Galvanometers zu:

$$J = 0{,}60 \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Beim Versuch wurde wieder die oben erwähnte Papierzunge angewendet und der drehende Gehülfe angewiesen, den Ton derselben auf gleiche Höhe mit einer von Zeit zu Zeit angerissenen Violoncellsaite zu bringen. Die Drehungsgeschwindigkeit, welche dieser Tonhöhe entsprach, berechnete sich zu 6,4 Touren in der Sekunde, also war $d\vartheta/dt = 2\pi . 6{,}4$, und damit der berechnete Ausschlag:

$$J = 24 \text{ Scalentheile.}$$

Die Beobachtung ergab bei Drehung:

rechts herum $-17$ links herum $+15$,

im Mittel also 16 Scalentheile. Die Uebereinstimmung ist genügend, wenn man bedenkt, dass die Südenden sämmtlicher Magnete dicht nebeneinander stehen, dass die Magnete also einander durch ihre gegenseitige Einwirkung wesentlich abschwächen, sodass sie im Apparat ein kleineres Moment besitzen, als sich bei der Bestimmung am einzelnen Magnet ergab.

Wer die Schwierigkeit des Arbeitens in einer Stadt ohne wissenschaftlich-technische Hülfsmittel kennt, der wird mich für entschuldigt halten, dass ich keine genauere Verification anstrebe, sondern mich damit begnüge, die Existenz der radialen Induction durch die vorstehenden Versuche sicher gestellt zu haben.

Aus der Existenz der Induction folgt nach den Lenz-Neumann'schen Principien unmittelbar die Existenz einer

entsprechenden electromagnetischen Rotation: Leitet man durch die beiden Contacte $c_1$ und $c_2$ einen Batteriestrom in den Apparat, so muss in ihm eine Kraft auftreten, welche ihn dreht, und zwar in dem Sinne, dass der eingeleitete Strom durch die Axe von der rotatorisch negativen zur positiven Seite geht, wenn die Nordpole der Magnete nach aussen gekehrt sind. Diese Erscheinung habe ich mit meinen schlechten Magneten natürlich nicht herstellen können.

---

Nachschrift. Als die vorstehende Arbeit bereits zum Druck eingeschickt war, erhielt ich das letzte Decemberheft dieser Annalen und lernte daraus Hrn. Hoppe's Abhandlung über unipolare Induction[1]) kennen. Hoppe stellt den Erfahrungssatz auf: „Mitrotirende Leitertheile haben keinen Antheil an der Induction, sondern fungiren eben nur als Leiter"; derselbe stimmt vollständig mit dem, was oben aus den drei Grundgesetzen abgeleitet wurde.

Ferner schliesst Hoppe aus seinen Electrometerversuchen, in oder auf einem rotirenden Magnet sei keine freie Electricität vorhanden. Wäre der Schluss streng richtig, so wäre damit gegen die Gesetze von Riemann und Clausius, für das Weber'sche Gesetz entschieden. Ich glaube aber nicht, dass das der Fall ist. Denn selbst wenn man annimmt, der gedrehte Magnet besitze keinerlei freie Ladung, so hätte doch beim Hoppe'schen Condensatorversuch ein Ausschlag des Electrometers erfolgen müssen; denn der Magnet erzeugt ja dann durch seine directe electrodynamische Einwirkung auf den Condensator in diesem eine electrostatische Spannung. Aus dem Condensatorversuch ist also vorläufig nur zu schliessen, dass das angewandte Electrometer nicht empfindlich genug war, um die sehr kleinen Kräfte, von denen hier die Rede ist, nachzuweisen. Dem entspricht vollständig, dass Hr. Hoppe auch dann keinen sicheren Unterschied zwischen Rechts- und Linksdrehung gefunden hat, wenn er den Electrometerdraht direct auf dem rotirenden Magnet schleifen liess; der einseitige Ausschlag,

1) Hoppe, Wied. Ann. **29.** p. 544. 1886.

den er unter diesen Umständen erzielte, beweist eben, was sich auch leicht direct berechnen lässt, dass die regelmässigen electrostatischen Kräfte, welche der gedrehte Magnet ausübt, klein sind gegen die unregelmässigen Reibungseffecte. Die Lösung der Frage, ob eine kinetische Ladung existirt oder nicht, wird indirect auf denjenigen Wegen zu suchen sein, die ich in meiner oben citirten Abhandlung vom Januar d. J. angegeben habe. Nur in Betreff des Riemann'schen Gesetzes könnte der Hoppe'sche Condensatorversuch einen bestimmten Schluss gestatten[1]); dazu müsste aber 1) der Magnet massiv, 2) der Magnet isolirt, 3) das Electrometer ein feines Instrument von geringer Capacität sein.

## XI. *Ueber die Berechnung der in der Masse des Ringes einer Dynamomaschine inducirten Ströme; von H. Lorberg.*

§ 1. Die in der Ueberschrift erwähnten Ströme werden theils durch die Bewegung des mit den Windungen fest verbundenen Ringes gegen die festen Electromagnete, theils durch die in den Ringwindungen an den Indifferenzstellen stattfindenden Stromwechsel inducirt. Von den letzteren Strömen behauptet Clausius[2]), dass sie dieselben seien, wie sie durch die ruhenden Windungen in dem gedrehten Ringe hervorgebracht werden würden, wenn in ihnen keine Stromumkehrungen stattfänden. Dieser Satz ist, soviel ich sehe, unrichtig. Clausius führt zu seiner Begründung nur an, er ergebe sich durch einen ganz analogen Schluss, wie der, durch welchen er vorher gefolgert hat, dass die ponderomotorische Arbeit $A$, welche die an dem in der Eisenmasse des Ringes inducirten Magnetismus wirkenden Kräfte bei der Drehung leisten, gleich derjenigen $A_1$ ist, welche der ruhende Ringmagnetis-

1) Vgl. Budde, Wied. Ann. **30.** p. 184 ff. 1887.

2) Clausius, Zur Theorie der dynamoelectrischen Maschinen. Wied. Ann. **20.** p. 379. 1883.

mus an den Windungen leistet. Dieser Schluss ist kurz folgender. Die Arbeit $A$ rührt, da der Ring und die Windungen fest miteinander verbunden sind, nur von den zwischen den festen Electromagneten und dem Ringmagnetismus wirkenden Kräften her; ist nun $A_2$ die von den Windungen an dem bewegten Ringmagnetismus geleistete Arbeit, so ist $A + A_2 = 0$, weil das ganze von den festen Electromagneten und den Windungen auf den Ringmagnetismus ausgeübte Drehungsmoment $= 0$ ist; denn die Magnetisirung des Ringes als eines Rotationskörpers durch beide Kräfte wird eben durch die Bedingung bestimmt, dass jenes Drehungsmoment verschwindet, dass er also durch die magnetisirenden Kräfte nicht gedreht wird. (Dass dieser Satz nicht ganz so selbstverständlich ist, wie es auf den ersten Blick aussieht, zeigt der unten zu erwähnende analoge Schluss von Clausius; es möge daher ein kurzer mathematischer Beweis gestattet sein. Es seien $X$, $Y$, $Z$ die Componenten der magnetisirenden Kraft, $\alpha = kX$, $\beta = kY$, $\gamma = kZ$ die dadurch erzeugten magnetischen Momente;

$$W = -\int (X\alpha + Y\beta + Z\gamma)\, d\tau$$

die potentielle Energie des Magneten im Magnetfelde, also $-dW/d\vartheta$ das Drehungsmoment des Feldes auf den Magnet, welcher Ausdruck unter der Annahme zu bilden ist, dass der Magnet bei der Drehung seinen Magnetismus mitnimmt. Ist er also ein Rotationskörper, so kann man $dW/d\vartheta$ dadurch bilden, dass man in jeden Raumpunkt den dem Werth $\vartheta - d\vartheta$ entsprechenden magnetischen Zustand eintretend annimmt; es wird also:

$$\frac{dW}{d\vartheta} = \int \left( X \frac{d\alpha}{d\vartheta} + \cdots \right) d\tau = k \int \left( X \frac{dX}{d\vartheta} + \cdots \right) d\tau$$
$$= \frac{k}{2} \int \frac{d}{d\vartheta} (X^2 + Y^2 + Z^2)\, d\tau,$$

oder wenn wir $d\tau = \varrho\, d\varrho\, dz\, d\vartheta$ setzen:

$$\frac{dW}{d\vartheta} = \frac{k}{2} \iint \varrho\, d\varrho\, dz \int_0^{2\pi} \frac{d}{d\vartheta} (X^2 + Y^2 + Z^2)\, d\vartheta = 0.)$$

Somit ist $A = -A_2 = A_1$, was den oben erwähnten Clausius'schen Satz gibt.)

Was nun die im Ring durch die Stromwechsel inducirten Ströme $S$ betrifft, so scheint der Schluss, welchen Clausius im Sinne hat, folgender zu sein. Es bezeichne $D$ das Drehungsmoment der Ringwindungen auf diese Ströme, $D_1$ das Drehungsmoment der Ringwindungen auf diejenigen Ströme $S_1$, welche durch die ruhenden und keine Stromwechsel enthaltenden Windungen in dem gedrehten Ringe inducirt werden würden. Denken wir uns statt dessen den Ring ruhend und die Windungen in demselben Sinne gedreht und Stromwechsel habend, so entsteht im Ringe einmal das Stromsystem $S$, zweitens das Stromsystem $-S_1$, das Drehungsmoment am Ringe ist also $D_2 = D - D_1$; da nun Clausius $S = S_1$, also auch $D = D_1$ setzt, so muss das von ihm angewandte Princip darauf hinauskommen, dass $D_2 = 0$ sei, d. h. dass der ruhende Ring durch die sich drehenden und stromwechselnden Windungen so inducirt werde, dass die erzeugten ponderomotorischen Kräfte ihn nicht in Drehung zu versetzen suchen. Dieser Satz ist aber bekanntlich falsch; die durch die Drehung der Windungen inducirten Ströme liefern ein Drehungsmoment, welches die Windungen rückwärts, den Ring also vorwärts zu drehen sucht, und dessen Arbeit gleich der negativen Arbeit der entsprechenden electromotorischen Kräfte ist; und dazu kommt das Drehungsmoment der durch die Stromwechsel inducirten Ströme, welches mit jenem in gar keiner nothwendigen Beziehung steht. Wenn allgemein durch Aenderungen, welche in irgend einem Theil eines Magnetfeldes vor sich gehen (Bewegung und Intensitätsänderung von Strömen oder Magneten) in einem Leiter Ströme inducirt werden, so wird er durch die ponderomotorischen Kräfte des Feldes auf diese Ströme bewegt, und auch, falls er ein Rotationskörper ist, um seine Axe gedreht; der Unterschied von dem beim Beweis des früheren Satzes angewandten Princip liegt darin, dass dort die inducirenden (magnetisirenden) Kräfte zugleich die ponderomotorischen waren, hier aber nicht. Um diesen Satz auch analog dem obigen Beweis mathematisch darzustellen, mögen $u$, $v$, $w$ die Componenten von Strömen bezeichnen, welche in einem Leiter durch in irgend einem Theil des Magnetfeldes vor-

gehende Veränderungen inducirt werden; bezeichnen $F_x$, $F_y$, $F_z$ die Componenten des Vectorpotentials des Feldes in einem Punkt $(x, y, z)$ des Leiters, $\delta' F_x / dt$ etc. ihre Aenderungen, so ist die potentielle Energie des im Leiter fliessenden Stromsystems bekanntlich:

$$W = \int (F_x u + \cdots) d\tau,$$

wo das Integral über den ganzen Leiter zu erstrecken ist, und das Drehungsmoment der ponderomotorischen Kräfte des Feldes auf den Leiter um irgend eine Axe ist $= dW/d\vartheta$. Ist nun der Leiter ein Rotationskörper um diese Axe, so ergibt sich wie oben das Drehungsmoment:

$$D = \frac{dW}{d\vartheta} = -\int \left( F_x \frac{du}{d\vartheta} + \cdots \right) d\tau.$$

Die Componenten der durch die Aenderung des Feldes inducirten electromotorischen Kraft sind $E_x = -\delta' F_x / dt$ etc.; bezeichnet also $k$ die Leitungsfähigkeit, so ist:

$$u = -k \frac{\delta' F_x}{dt} \text{ etc.}$$

Dadurch wird das Drehungsmoment:

$$\text{(a)} \left\{ \begin{aligned} D &= k \int \left[ F_x \frac{d}{d\vartheta} \left( \frac{\delta' F_x}{dt} \right) + \cdots \right] d\tau \\ &= k \int \frac{d}{d\vartheta} \left( F_x \frac{\delta' F_x}{dt} + \cdots \right) d\tau - k \int \left( \frac{dF_x}{d\vartheta} \frac{\delta' F_x}{dt} + \cdots \right) d\tau \\ &= -k \int \left( \frac{dF_x}{d\vartheta} \frac{\delta' F_x}{dt} + \cdots \right) d\tau, \end{aligned} \right.$$

da das erste Integral für einen Rotationskörper verschwindet. Dieser Ausdruck ist aber im allgemeinen nicht $= 0$. Nehmen wir z. B., entsprechend dem bei der Dynamomaschine stattfindenden, die Aenderung des Magnetfeldes darin bestehend an, dass ein im Azimuth $\vartheta_1$ liegender linearer Kreisstrom $i_1$ vom Radius $\rho_1$ sich um einen mit der Rotationsaxe (der $z$-Axe) zusammenfallenden Durchmesser mit der Winkelgeschwindigkeit $v_1$ dreht, so ist $F_x = i_1 F_{1x}$ etc., wo:

$$F_{1x} = \int \frac{1}{r} \frac{\partial x'}{ds'} ds',$$

und, wenn $\varphi'$ den Winkel des Radius mit der $xy$-Ebene bezeichnet:

$$\frac{dx'}{ds'} = -\sin\varphi'\cos\vartheta_1, \quad \frac{dy'}{ds'} = -\sin\varphi'\sin\vartheta_1, \quad \frac{\partial z'}{ds'} = \cos\varphi'.$$

Setzen wir also:

$$A_1 = \varrho_1 \int \frac{1}{r}\sin\varphi'\,d\varphi', \qquad B_1 = \varrho_1 \int \frac{1}{r}\cos\varphi'\,d\varphi',$$

so wird:

$$F_{1x} = -A_1\cos\vartheta_1, \qquad F_{1y} = -A_1\sin\vartheta_1, \qquad F_{1z} = B_1,$$

$$\frac{\delta' F_{1x}}{dt} = v_1\frac{dF_{1x}}{d\vartheta_1} = v_1\left(A_1\sin\vartheta_1 + \frac{dA_1}{d\vartheta}\cos\vartheta_1\right),$$

$$\frac{\delta' F_{1y}}{dt} = v_1\left(-A_1\cos\vartheta_1 + \frac{dA_1}{d\vartheta}\sin\vartheta_1\right), \qquad \frac{\delta' F_{1z}}{dt} = -v_1\frac{dB_1}{d\vartheta},$$

also das Drehungsmoment nach Gl. (a):

$$\text{(b)} \qquad D_{11} = k v_1 i_1^2 \int\left[\left(\frac{dA_1}{d\vartheta}\right)^2 + \left(\frac{dB_1}{d\vartheta}\right)^2\right] d\tau,$$

was, entsprechend dem bekannten Satze, unter allen Umständen von 0 verschieden und positiv ist. Nehmen wir ferner die Veränderung des Magnetfeldes darin bestehend an, dass in einem beliebigen linearen Stromkreis die Stromstärke $i_2$ sich ändert, setzen also:

$$F_x = i_2 F_{2x} \text{ etc.}, \qquad \frac{\delta' F_x}{dt} = \frac{di_2}{dt}F_{2x},$$

so ergibt sich aus (a) das Drehungsmoment in Bezug auf die hierdurch inducirten Ströme:

$$D_{22} = -k i_2 \frac{di_2}{dt}\int\left(F_{2x}\frac{dF_{2x}}{d\vartheta} + \cdots\right) d\tau$$

$$= -\tfrac{1}{2} k i_2 \frac{di_2}{dt}\int \frac{d}{d\vartheta}\left(F_{2x}^2 + F_{2y}^2 + F_{2z}^2\right) d\tau = 0.$$

Finden beide Veränderungen gleichzeitig statt, so wird $F_x = i_1 F_{1x} + i_2 F_{2x}$, also das ganze Drehungsmoment:

$$D = D_{11} + D_{12} + D_{21},$$

wo $D_{11}$ der Werth (b) ist, während das Drehungsmoment des Stromes $i_2$ auf das erste Stromsystem im Leiter:

$$D_{12} = -k v_1 i_1 i_2 \int\left(\frac{dF_{2x}}{d\vartheta}\frac{dF_{1x}}{d\vartheta_1} + \ldots.\right) d\tau,$$

und das Drehungsmoment des Stromes $i_1$ auf das zweite Stromsystem im Leiter:

$$D_{21} = -ki_1 \frac{di_2}{dt} \int \left( F_{2x} \frac{dF_{1x}}{d\vartheta} + \ldots \right) d\tau ,$$

und durch willkürliche Bestimmung von $i_2$ und $di_2/dt$ kann man $D_{12}$ und $D_{21}$, also auch $D$ jeden beliebigen Werth geben.

§ 2. Die Berechnung der im Ring der Dynamomaschine inducirten electromotorischen Kräfte nach beiden Annahmen wird den im Vorigen nachgewiesenen Unterschied bestätigen. Nehmen wir die Axe des Ringes zur $z$-Axe, legen die $x$-Axe durch die zwei Indifferenzquerschnitte und führen Polarcoordinaten $\varrho$, $\vartheta$, $z$ ein, wobei wir den Winkel $\vartheta$ von der positiven $x$-Axe aus rechnen, und setzen die Componenten des Vectorpotentials einer im Querschnitt $\vartheta = 0$, resp. $\vartheta = \pi$ liegenden Ringwindung:

$$\text{(a)} \quad F_x = \int \frac{1}{r} \frac{dx'}{ds'} ds' , \quad F_y = \int \frac{1}{r} \frac{dy'}{ds'} ds' = 0 , \quad F_z = \int \frac{1}{r} \frac{dz'}{ds'} ds' ,$$

so sind die Componenten der durch einen im Querschnitt $\vartheta = 0$ stattfindenden Stromwechsel von $-i/2$ zu $+i/2$ in einem Punkt $(x, y, z)$ des Ringes inducirten electromotorischen Kraft:

$$\text{(1)} \qquad E_x = -iF_x , \quad E_y = 0 , \quad E_z = -iF_z .$$

Bezeichnet dagegen $V_1$ das magnetische Potential der ganzen, in ihren zwei Hälften von entgegengesetzten Strömen $\mp i/2$ durchflossenen Ringwindung in einem Punkt $p \equiv (\varrho, \vartheta, z)$ des Ringes, $v$ die Drehungsgeschwindigkeit des Ringes, sind also die Geschwindigkeitscomponenten des Punktes $p$:

$$v_x = -v\varrho \sin\vartheta , \qquad v_y = v\varrho \cos\vartheta , \qquad v_z = 0 ,$$

so sind die Componenten der electromotorischen Kraft, welche durch die ruhenden Windungen in dem bewegten Punkt $p$ inducirt werden würden:

$$\text{(1a)} \quad \begin{cases} E_x' = -\frac{dV_1}{dy} v_z + \frac{dV_1}{dz} v_y = v \frac{dV_1}{dz} \varrho \cos\vartheta , \\ E_y' = -\frac{dV_1}{dz} v_x + \frac{dV_1}{dx} v_z = v \frac{dV_1}{dz} \varrho \sin\vartheta , \\ E_z' = -\frac{dV_1}{dx} v_y + \frac{dV_1}{dy} v_x = -v\varrho \left( \frac{dV_1}{dx} \cos\vartheta \right. \\ \qquad \left. + \frac{dV_1}{dy} \sin\vartheta \right) = -v\varrho \frac{dV_1}{d\varrho} . \end{cases}$$

Während also nach den (gemäss der hergebrachten Theorie der Induction unzweifelhaft richtigen) Gleichungen (1) die auf der Ringaxe senkrechte Componente der electromotorischen Kraft parallel der Indifferenzlinie ist, ist dieselbe nach den Gleichungen (1ª), welche nach Clausius dasselbe Resultat geben sollen, radial gerichtet.

Um die electromotorischen Kräfte nach den Gleichungen (1) zu berechnen, nehmen wir die Richtung der wachsenden $\vartheta$ als die Drehungsrichtung des Ringes und bezeichnen die Stromstärke im äusseren Stromkreis mit $i$, in der ersten Hälfte der Ringwindungen (von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$) mit $+ i/2$, in der zweiten mit $- i/2$; der Strom möge bei $\vartheta = \pi$ in beide Windungshälften eintreten, bei $\vartheta = 0$ austreten, und die Wickelung sei derart, dass die Nordpolrichtung der Ringströme in der ersten Windungshälfte in die Richtung der wachsenden $\vartheta$, in der zweiten also in die entgegengesetzte Richtung fällt. Indem beim Ueberschreiten des Querschnitts $\vartheta = 0$ der Strom einer Windung von $- i/2$ in $+ i/2$ übergeht, entsteht nach Gl. (1) ein Integralwerth der electromotorischen Kraft:

$$E_x = - F_x^0 \int \frac{di}{dt} dt = - i F_x^0,$$

wo $F_x^0$ den Werth in Gl. (a) für die Windung $\vartheta = 0$ bezeichnet; ist also $h$ die Tourenzahl, und nehmen wir zunächst nur eine einzige Lage von $n$ Windungen an, so entsteht während der Zeit $1/2h$ einer halben Umdrehung ein Integralwerth der electromotorischen Kraft:

$$= - \frac{n}{2} i F_x^0,$$

also ist der Mittelwerth der electromotorischen Kraft während einer halben Umdrehung:

$$E_x^0 = - nhi F_x^0.$$

Indem im Querschnitt $\vartheta = \pi$ der in Beziehung auf die Coordinatenaxen entgegengesetzt gerichtete Strom von $+ i/2$ zu $- i/2$, oder der in Beziehung auf die Coordinatenaxen gleich gerichtete Strom von $- i/2$ zu $+ i/2$ übergeht, entsteht ebenso eine electromotorische Kraft:

$$E_x^\pi = - nhi F_x^\pi,$$

die ganze electromotorische Kraft ist also:

$$E_x = -nhi(F_x^0 + F_x^\pi) = -nhiF_x. \tag{2}$$

(Dass in Wirklichkeit mehrere, eine schmale Spule bildende Windungen gleichzeitig in die entgegengesetzte Windungshälfte übertreten, macht offenbar keinen Unterschied, wenn man mit $n$ immer die ganze Anzahl der einzelnen Windungen bezeichnet.) Zur Berechnung von $F_x^0$ zerlegen wir die Stromfläche in Elemente $d\sigma$ und setzen für einen Elementarstrom $x' = x_0 + \xi$ etc., also:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - \left(\frac{d\frac{1}{r_0}}{dx}\xi + \ldots\right),$$

folglich für diesen Elementarstrom:

$$F_x^0 = \int\frac{dx'}{r} = \int\frac{d\xi}{r_0} - \frac{d\frac{1}{r_0}}{dx}\int\xi d\xi - \frac{d\frac{1}{r_0}}{dy}\int\eta d\xi - \frac{d\frac{1}{r_0}}{dz}\int\zeta d\xi$$

$$= -\frac{d\frac{1}{r}}{dy}\int\eta d\xi + \frac{d\frac{1}{r}}{dz}\int\xi d\zeta.$$

Bezeichnet aber $\nu$ die Nordpolrichtung der Normale der Stromfläche, so ist $\int\eta d\xi = d\sigma\cos\nu z$, $\int\xi d\zeta = d\sigma\cos\nu y$, also der Werth von $F_x^0$ für die ganze Windung:

$$F_x^0 = \int\left(-\frac{d\frac{1}{r}}{dy}\cos\nu z + \frac{d\frac{1}{r}}{dz}\cos\nu y\right)d\sigma,$$

mithin im vorliegenden Falle, wo $\cos\nu y = +1$, $\cos\nu x = \cos\nu z = 0$ ist:

$$F_x^0 = \frac{d}{dz}\int\frac{d\sigma}{r}, \quad F_y^0 = 0, \quad F_z^0 = -\frac{d}{dx}\int\frac{d\sigma}{r}.$$

Setzen wir also:

$$P = \int\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_\pi}\right)d\sigma, \tag{3}$$

wo $r_0$, $r_\pi$ die Entfernungen des Punktes $p$ von einem Punkt der Stromfläche $\vartheta = 0$, resp. $\vartheta = \pi$ bezeichnen, so wird:

$$(3_a)\quad \begin{cases} E_x = -nhi\,\dfrac{dP}{dz}, & E_y = 0, \quad E_z = nhi\,\dfrac{dP}{dx}, \\ u = -nhki\dfrac{dP}{dz}, & v = 0, \quad w = nhki\dfrac{dP}{dx}, \end{cases}$$

wo $u, v, w$ die Stromcomponenten, $k$ die Leitungsfähigkeit der Substanz des Ringes bezeichnet. Sind $m$ Windungslagen vorhanden, welche eine Schicht von der Dicke $\alpha_0$ bilden, so hat man nur statt $P$:

$$\frac{m}{\alpha_0}\int_0^{\alpha_0} P\,d\alpha$$

zu setzen.

Da diese Ringströme dieselben sind, als wenn der Ring ruhte (oder da sie als im Raume unbeweglich zu betrachten sind), so erzeugen sie, ausser dass sie den Ringmagnetismus verändern, auch direct an den sich drehenden Ringwindungen electromotorische Kräfte, dieselben, welche sich auch ergeben würden, wenn man Ring und Windungen als ruhend und in jedem Raumpunkt $p_\vartheta$ im Inneren des Ringes den diesem Punkt entsprechenden Strom entstehend und den dem Punkt $p_{\vartheta - d\vartheta}$ entsprechenden Strom verschwindend annähme. Um diese electromotorische Kraft zu berechnen, wollen wir den Ring als einen Hohlcylinder und jede Windung als ein in einer durch die Axe gehenden Ebene liegendes Rechteck annehmen. Die Componenten des Vectorpotentials der Ringströme in einem Punkt $(x, y, z)$ einer Windung sind die über das Volumen des Ringes erstreckten Integrale:

$$(4)\quad \begin{cases} F_x = \int \frac{u'}{r}\,d\tau' = -nhki\int \frac{dP'}{dz'}\frac{d\tau'}{r}, \qquad F_y = 0, \\ F_z = \int \frac{w'}{r}\,d\tau' = nhki\int \frac{dP'}{dx'}\frac{d\tau'}{r}; \end{cases}$$

also ist das Potential der Ringströme auf eine im Querschnitt $\vartheta$ liegende Ringwindung:

$$(5)\quad Q = \int F_\varrho\,d\varrho + \int F_z\,dz = \cos\vartheta \int F_x\,d\varrho + \int F_z\,dz,$$

wo die Integration nach $\varrho$ und $z$ sich über den Umfang der rechteckigen Windung erstreckt. Die ganze electromotorische Kraft dieser Ringströme, d. h. der zeitliche Mittelwerth der electromotorischen Kraft auf alle $\frac{1}{2}n$ Windungen für eine halbe Umdrehung, ist also:

$$(7)\quad E = -nh\int \frac{dQ}{dt}\,dt = -nh\int_0^{\pi} \frac{dQ}{d\vartheta}\,d\vartheta = nh(Q_0 - Q_\pi) = 2nh\,Q_0,$$

da $Q$ als Function von $\vartheta$ sich in der Form $\sum_0^\infty a_s \cos(2s+1)\vartheta$ entwickeln lässt.

Die Componenten der zwischen diesen Ringströmen und den festen Electromagneten wirkenden ponderomotorischen Kraft sind, wenn $V$ das magnetische Potential der festen Electromagnete bezeichnet:

$$X = v\frac{dV}{dz} - w\frac{dV}{dy} = -nhki\frac{dP}{dx}\frac{dV}{dy},$$

$$Y = w\frac{dV}{dx} - u\frac{dV}{dz} = nhki\left(\frac{dP}{dx}\frac{dV}{dx} + \frac{dP}{dz}\frac{dV}{dz}\right),$$

$$Z = u\frac{dV}{dy} - v\frac{dV}{dx} = -nhki\frac{dP}{dz}\frac{dV}{dy},$$

also die in der Zeiteinheit von diesen Kräften bei der Drehung des Ringes geleistete Arbeit, wenn $v_x, v_y, v_z$ die Geschwindigkeitscomponenten eines Punktes des Ringes, $d\tau$ sein Volumelement bezeichnet:

$$A = \int (Xv_x + Yv_y + Zv_z)\,d\tau = 2\pi nh^2 ki\int\left[\frac{dP}{dx}\frac{dV}{dy}\sin\vartheta + \left(\frac{dP}{dx}\frac{dV}{dx} + \frac{dP}{dz}\frac{dV}{dz}\right)\cos\vartheta\right]\varrho\,d\tau, \quad \text{also:}$$

$$(8) \qquad A = 2\pi nh^2 ki\int\left(\frac{dP}{dx}\frac{dV}{d\varrho} + \frac{dP}{dz}\frac{dV}{dz}\cos\vartheta\right)\varrho\,d\tau.$$

Ferner werden auch durch die festen Electromagnete im Inneren des Ringes Ströme erzeugt; es lässt sich aber nachweisen, dass die electromotorische Kraft, welche durch dieses zweite System von Ringströmen in den Ringwindungen hervorgerufen wird, $= 0$ ist. Die Componenten der durch die festen Electromagnete im Inneren des Ringes erzeugten electromotorischen Kraft sind nämlich, wenn wieder $V$ das magnetische Potential der festen Electromagnete in einem Punkt $(\varrho, \vartheta, z)$ des Ringes bezeichnet, analog der Gl. $(1_a)$:

$$E_x' = 2\pi h\varrho\frac{dV}{dz}\cos\vartheta, \quad E_y' = 2\pi h\varrho\frac{dV}{dz}\sin\vartheta, \quad E_z' = -2\pi h\varrho\frac{dV}{d\varrho},$$

also die erzeugten Stromcomponenten, wenn wir $2\pi hk = \varkappa$ setzen:

$$(9) \quad u_1 = \varkappa\varrho\frac{dV}{dz}\cos\vartheta, \quad v_1 = \varkappa\varrho\frac{dV}{dz}\sin\vartheta, \quad w_1 = -\varkappa\varrho\frac{dV}{d\varrho}.$$

Diese Ströme verlaufen also innerhalb jedes durch die Drehungsaxe gelegten Ringquerschnittes; setzen wir die über das Ringvolumen ausgedehnten Integrale:

$$\int \frac{u_1'}{r} d\tau' = F_x \text{ etc.},$$

so ist das Potential dieses Stromsystems auf eine im Querschnitt $\vartheta$ liegende Ringwindung:

$$Q_1 = \int (F_x \cos\vartheta + F_y \sin\vartheta) d\varrho + \int F_z dz,$$

wo die Integrale nach $\varrho$ und $z$ sich wieder über den Umfang einer Windung erstrecken. Nun lässt sich zeigen, dass sich $V$ als Function von $\vartheta$ in eine Reihe von der Form:

$$V = \sum_0^\infty a_n \sin(2n+1)\vartheta$$

entwickeln lässt; es wird also auch:

$$F_z = -\varkappa \int \varrho' \frac{dV'}{d\varrho'} \frac{d\tau'}{r} = \sum b_n \sin(2n+1)\vartheta.$$

Ferner wird:

$$u_1 = \varkappa\varrho \frac{dV}{dz} \cos\vartheta = \sum a_n \sin(2n+1)\vartheta \cos\vartheta = \sum \beta_n \sin 2n\vartheta,$$

$$v_1 = \varkappa\varrho \frac{dV}{dz} \sin\vartheta = \sum a_n \sin(2n+1)\vartheta \sin\vartheta = \sum \gamma_n \cos 2n\vartheta,$$

also auch:

$$F_x = \sum c_n \sin 2n\vartheta, \quad F_y = \sum c_n' \cos 2n\vartheta,$$

$$F_x \cos\vartheta + F_y \sin\vartheta = \sum d_n \sin(2n+1)\vartheta,$$

also:
$$Q_1 = \sum q_n \sin(2n+1)\vartheta.$$

Die Aenderung des electrodynamischen Potentials einer Windung für eine halbe Umdrehung, mit welcher die electromotorische Kraft proportional ist, ist also:

$$Q_1(\vartheta = \pi) - Q_1(\vartheta = 0) = 0.$$

Die ganze, direct von den Ringströmen (d. h. abgesehen von dem durch sie erzeugten Ringmagnetismus) herrührende electromotorische Kraft ist also die durch die Gl. (7) dargestellte; ebenso lässt sich zeigen, dass auch derjenige Theil der electromotorischen Kraft verschwindet, welcher von dem durch das zweite System von Ringströmen inducirten Ring-

magnetismus herrührt. Bei Bestimmung der ganzen von den Ringströmen direct oder indirect herrührenden electromotorischen Kraft kann man also die Ringströme unter der Annahme berechnen, dass der Ring ruhe.

Dagegen leisten die ponderomotorischen Kräfte, welche zwischen diesem zweiten, durch die Gl. (9) dargestellten System von Ringströmen und dem festen Electromagnet wirken, selbstverständlich eine (negative) Arbeit $A_1$ bei der Drehung des Ringes. Diese Kräfte sind:

$$X_1 = v_1 \frac{dV}{dz} - w_1 \frac{dV}{dy} = \varkappa\varrho\left[\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 \sin\vartheta + \frac{dV}{d\varrho}\frac{dV}{dy}\right],$$

$$Y_1 = w_1 \frac{dV}{dx} - u_1 \frac{dV}{dz} = -\varkappa\varrho\left[\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 \cos\vartheta + \frac{dV}{d\varrho}\frac{dV}{dx}\right],$$

also ist:

$$A_1 = \int (X_1 v_x + Y_1 v_y)\, d\tau = -2\pi h \varkappa \int\left[\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 \sin^2\vartheta + \frac{dV}{d\varrho}\frac{dV}{dy}\sin\vartheta + \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 \cos^2\vartheta + \frac{dV}{d\varrho}\frac{dV}{dx}\cos\vartheta\right]\varrho^2\, d\tau,$$

d. h. $(8_a)$ $$A_1 = -4\pi^2 h^2 k \int\left[\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dV}{d\varrho}\right)^2\right]\varrho^2\, d\tau.$$

Diese Arbeit ist also zu der durch Gl. (8) bestimmten hinzuzufügen, um die ganze, direct von den Ringströmen herrührende ponderomotorische Arbeit zu erhalten.

Die weitere Ausführung der im Vorstehenden angedeuteten Rechnungen behalte ich mir für eine andere Gelegenheit vor.

Strassburg, 10. Nov. 1886.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXX.

# I. *Die Aenderungen des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises; von Robert von Helmholtz.*

## I. Einleitung.

Aus der Lehre von der „freien Energie“ lassen sich Folgerungen über die Dampfspannung der Körper im festen und flüssigen Zustand ableiten, welche neben den längst bekannten auch wesentlich neue Beziehungen zu enthalten und ausserdem den Vortheil grosser Uebersichtlichkeit zu haben scheinen. Da ferner eine Reihe von neuen experimentellen Arbeiten zu erneuter Prüfung der betreffenden thermodynamischen Gesetze das Material liefern, so glaube ich einige Wiederholungen nicht scheuen und die älteren Arbeiten erst im Zusammenhang erwähnen zu dürfen.

Ich beginne daher gleich mit der Zusammenstellung jener allgemeinen Sätze über die „freie Energie“ der Körper[1]), von denen das Folgende nur eine Anwendung ist.

1) Jedem (chemischen) Körper oder System von Körpern kommt ein bestimmtes Quantum von „freier Energie“ zu, welches nur von der Temperatur und seinem augenblicklichen Zustand (z. B. Aggregatzustand) abhängt, nicht aber von dem Wege, auf welchem dieser Zustand erreicht wurde.

Davon zu unterscheiden ist die „Gesammtenergie,“ welche ausser der „freien“ Energie noch das Aequivalent der im Körper enthaltenen unverwandelbaren Wärme umfasst.

1) Die Beweise sind theils direct, theils mittelbar enthalten in: H. v. Helmholtz, „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“, Wiss. Abh. 2. p. 981. 1881.

2) Die Arbeit, welche durch irgend eine isotherme Zustandsänderung (z. B. chemischen Process, Lösung, Aggregatsänderung, Aenderung der Capillarfläche) in maximo geleistet werden kann, ist zu messen durch die eintretende Abnahme der freien Energie, während die Differenz der Gesammtenergie das Maximum der möglichen Wärmeabgabe angibt.

Die „freie" Energie spielt daher für chemische Systeme dieselbe Rolle wie die „potentielle" Energie für mechanische.

3) Demgemäss ist ein chemisches System nur dann in stabilem Gleichgewicht, wenn seine freie Energie den kleinsten bei der herrschenden Temperatur möglichen Werth angenommen hat.

Von selbst eintretende Processe sind daher immer solche, welche das System von einem Zustand grösserer zu dem der kleinsten „freien" Energie hinführen.

Beides gilt nicht von der Gesammtenergie (z. B. nimmt dieselbe bei Kältemischungen von selbst, d. h. durch Aufnahme äusserer Wärme zu).

4) Dennoch kommen „labile" Zustände vor (z. B. Uebersättigung, Unterkühlung), bei welcher die freie Energie nicht ein Minimum ist. Dieselben können durch sehr kleine Kräfte dauernd aufrecht erhalten werden, nach deren Entfernung oder Ueberwindung sie erst „ausgelöst", d. h. zu selbstthätigem Uebergang in den stabilen Zustand veranlasst werden.

Bei diesem Uebergange wird natürlich ganz ebenso wie bei anderen Uebergängen eine dem Abfall der freien Energie entsprechende Arbeit geleistet oder eine der Differenz der Gesammtenergie äquivalente Wärme abgegeben. Es existirt daher auch kein Grund, dieselben Schlüsse nicht auch auf solche labilen Zustände ebenso anzuwenden, wie auf die stabilen.

5) Im allgemeinen kann man also sagen, dass, wenn zwei Zustände eines Körpers in gegenseitiger Berührung vorkommen, ohne sich zu stören, dieselben gleiche freie Energie besitzen müssen.

6) Unter den möglichen isothermen Zustandsänderungen

sind speciell die reversiblen die günstigsten. Denn nur sie leisten wirklich das Maximum der Arbeit, welches die Abnahme der freien Energie misst. Darum können aber auch, wenn zwei isotherm-reversible, jedoch sonst beliebige Wege zur Verfügung stehen, die gelieferten Arbeitsgrössen unmittelbar gleich gesetzt und auf diese Weise Beziehungen zwischen den beiderseitigen Kräften und Wegparametern gewonnen werden.

Auch die bei diesen Processen auftretenden Wärmemengen sind vom Wege unabhängig, nämlich gleich der Differenz der nicht verwandelbaren Wärme. Dieselbe ist aber nicht identisch mit der sogenannten „Wärmetönung" chemischer Processe, welche vielmehr nur durch einen vollständig irreversiblen, d. h. arbeitslosen Process mit wenigstens gleichen Endtemperaturen geliefert wird und der Aenderung der Gesammtenergie entspricht.

7) Ist im besonderen der vom Zustand $A$ in den Zustand $B$ überzuführende Körper ein verdampfbarer, so ist ein stets verwendbarer isotherm-reversibler Process der folgende: Man verwandelt den im Zustand $A$ befindlichen Körper in seinen „gesättigten" Dampf, verändert dann dessen Druck isotherm und ausser Berührung mit etwa nicht verdampften Theilen des Körpers, bis der dem Zustand $B$ entsprechende Sättigungsdruck erreicht ist. Darauf comprimirt man wieder in Berührung mit schon vorher im Zustand $B$ befindlichen Substanztheilen. Dann wird sich der Dampf als Körper $B$ niederschlagen. Diesen Process werde ich kurz den Verdampfungsprocess nennen. Die von ihm gelieferte Arbeit ist mit Hülfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes oder einer anderen „Zustandsgleichung" für Dämpfe in Dampfdrucken ausdrückbar.

8) Allgemein ergibt sich dabei, dass dem Zustande grösserer freier Energie auch grösserer Dampfdruck, Zuständen gleicher freier Energie auch gleiche Dampfdrucke entsprechen, und umgekehrt.

Diese Sätze wollen wir nunmehr anwenden auf den Uebergang der Körper aus dem festen in den flüssigen Zu-

stand. Wir wählen das Wasser als Beispiel, obgleich dasselbe in gewisser Hinsicht eine Ausnahmestellung einnimmt.

### II. Aenderung des Gefrierpunktes durch Druck.

In Temperaturen unter 0° bis zu einer wohl noch nicht festgestellten Grenze hinab (falls es eine solche überhaupt gibt), kann das Wasser dauernd in allen drei Aggregatzuständen bestehen, nämlich: als Dampf vom Druck 0 bis zum Dampfdruck des Eises $p'$, als Eis vom Druck $p'$ bis zu demjenigen Druck $P$, welcher das Eis zu Wasser comprimirt, endlich als Wasser vom Dampfdruck des Wassers $p$ bis zu beliebig hohen Drucken. Zwischen den Drucken $p$ und $P$ kommt daher die Substanz $H_2O$ sowohl als „Wasser" wie als „Eis" vor. Der erstere Zustand ist aber ein labiler in dem Sinne des Satzes 4) der Einleitung. Denn durch die Berührung mit einem Eiskrystall wird er „ausgelöst" und geht selbstthätig in den festen Zustand über. Die Natur der ihn aufrecht erhaltenden Kräfte kennen wir nicht. Sie sind vielleicht ähnlich den die Nebelbildung verzögernden, resp. verhindernden Capillarwirkungen, welche man in jenem Falle bis zu einem gewissen Grade rechnend verfolgen kann.[1]) Dies ist in Bezug auf die Krystallisation noch nicht möglich, aber für unseren Zweck auch nicht nöthig. Es genügt, zu wissen, dass unterkühltes flüssiges Wasser thatsächlich dauernd existirt und einen bestimmten Dampfdruck $p$ besitzt, der gemessen werden kann. Aus Satz 4) und 8) folgt, dass dieser Dampfdruck grösser sein muss, als der des Eises, weil der flüssige Zustand als labiler der der höheren freien Energie ist. Die Messungen haben dies bestätigt.

Wir haben hier also einen Fall, wo wir den in 7) besprochenen Verdampfungsprocess anwenden können, um die Energiedifferenz in Dampfdrucken auszudrücken. Wie schon dort bemerkt, ist bei der theoretischen Ausführung des Processes nur Sorge zu tragen, dass sowohl Wasser als Eis im Ueberschuss vorhanden ist, um durch Contact den Niederschlag des Dampfes in beiden Energieformen einzuleiten. Es

1) Siehe darüber in meiner Arbeit Wied. Ann. 27. p. 522 ff. 1886.

wäre sonst nicht einzusehen, warum der Dampf sich einmal bis zum Druck $p$, dass andere mal nur bis zum Druck $p'$ comprimiren lasse.

Die bei einem solchen Uebergange von Wasser zu Eis abgegebene Arbeit ist mathematisch ausgedrückt:

$$\delta E = p(v - s) + \int_{v}^{v'} p\,dv - p'(v' - s')$$

oder mit Hülfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes:

$$(1_a) \qquad \delta E = R\vartheta \log \frac{p}{p'} + p's' - ps.$$

Hierin bedeutet $\delta E$ den Abfall der freien Energie, $R$ die Gasconstante des Wasserdampfes, $v$ und $v'$ die specifischen Volumina des Dampfes über Wasser und Eis, $s$ und $s'$ die Volumina von 1 kg Wasser und Eis selbst, alles gültig für die absolute Temperatur $\vartheta < 273^0$.

Dieselbe Arbeitsgrösse wollen wir nunmehr auf einem zweiten Wege gewinnen. Wir setzen nämlich das Kilogramm Eis, das zunächst unter seinem Dampfdruck $p'$ stehe, allmählich demjenigen äusseren Druck $P$ aus, der gerade genügt, um dasselbe zu schmelzen. Es werde durch denselben isotherm in Wasser verwandelt. Das so entstandene Wasser ist aber noch nicht genau in demselben Zustande, wie das bisher betrachtete, da es sich unter dem Drucke $P$ befindet, daher ein kleineres Volumen einnimmt. Es muss also durch Nachlassen des Druckes das Wasser in den früheren labilen Zustand zurück versetzt werden. Wenn nun $s''$ und $s'''$ die Volumina des unter dem Drucke $P$ befindlichen Wassers und Eises sind, so ist die bei dem eben beschriebenen reversiblen isothermen Uebergang von Eis zu Wasser aufgenommene Arbeit:

$$\delta E = \frac{P + p'}{2}(s' - s''') + P(s''' - s'') - \frac{P + p}{2}(s - s'') \quad \text{oder:}$$

$$(1_b) \quad \delta E = \frac{P}{2}[(s' - s) + (s''' - s'')] - \frac{p}{2}(s - s'') + \frac{p'}{2}(s' - s''').$$

Wir haben jetzt nur die für $\delta E$ gewonnenen beiden Ausdrücke $(1_a)$ und $(1_b)$ gleichzusetzen, um eine genaue Beziehung zwischen den Dampfdrucken Eis und

Wasser einerseits und dem die Aggregatsänderung bewirkenden Druck andererseits für jede beliebige Temperatur unter $0^0$ zu erhalten.

Die Gleichung lautet also:

$$(2)\quad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = \frac{P}{2}[(s'-s)+(s'''-s'')] + \frac{p}{2}(s+s'') - \frac{p'}{2}(s'+s''').$$

Bei den Anwendungen kann man sich mit wesentlich vereinfachten Formen dieses Ausdruckes begnügen. In allen Temperaturen nämlich, die nicht sehr nahe an $0^0$ liegen, ist $p$ völlig verschwindend gegen das viele Atmosphären betragende $P$. Dann wird man einfach schreiben:

$$R\vartheta \log \frac{p}{p'} = \frac{P}{2}[(s'-s)+(s'''-s'')]$$

oder, wenn man die Compressionscoëfficienten $\varkappa$ und $\varkappa'$ von Wasser und Eis einführt:

$$(2_a)\qquad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = P(s'-s) - \tfrac{1}{2}P^2(\varkappa' s' - \varkappa s).$$

In den anderen Fällen, wo $P$ nicht von höherer Ordnung als $p$ ist, kann wiederum die Compression des Wassers und Eises vernachlässigt werden. Dann genügt die Gleichung:

$$(2_b)\qquad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = P(s'-s) + ps - p's'.$$

Dieses wollen wir abermals dadurch vereinfachen, dass wir für den Logarithmus das erste Glied seiner Entwickelung nach Potenzen von $(p-p')/p$ setzen, für $R$ wieder $pv/\vartheta$ schreiben, und rechts $p's - sp'$ addiren. Dann erhält man durch geeignetes Zusammenfassen der Glieder die einfache Proportion:

$$(2_c)\qquad p - p' / P - p' = s' - s / v - s.$$

Dieselbe gilt genau nur in der Nähe von $0^0$ (wo $p/p'$ nahe $= 1$ ist). Wir wollen die Gleichung noch weiter verwandeln. Wir ersehen nämlich aus der letzten Form, dass es eine Temperatur geben muss, bei der gleichzeitig $P=p=p'$ ist; gälte nämlich nur eine dieser beiden Gleichungen ohne die andere, so würde die linke Seite von $(2_c)$ 0 oder $\infty$, während die rechte stets endlich positiv bleibende Grössen enthält. Man könnte jene Stelle den „wahren" Schmelz-

punkt der Substanz nennen; James Thomson nannte sie den „dreifachen Punkt", weil hier die drei Grenzdruckcurven Eis-Wasser, Wasser-Dampf und Eis-Dampf sich schneiden. Es ist dies zugleich der Punkt, in welchem beim Uebergang aus dem einen Aggregatzustand in den anderen keine Energie, sondern nur unverwandelbare Wärme frei wird. Brauchen wir nun die Gl. ($2_c$) für eine Temperatur, die diesem wahren Schmelzpunkte unendlich nahe liegt, und nennen $p_0$ den betreffenden Grenzdruck, so können wir offenbar statt $p$ schreiben:

$$p_0 + \frac{dp}{d\vartheta} d\vartheta, \quad \text{für } p' : p_0 + \frac{dp'}{d\vartheta} d\vartheta \text{ und für } P : p_0 + \frac{dP}{d\vartheta} d\vartheta.$$

Hiernach verwandelt sich ($2_c$) leicht in die Differentialgleichung:

$$(3_a) \qquad \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} = \left(\frac{dP}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta}\right)\left(\frac{s' - s}{v - s}\right).$$

Nun kann man beim Wasser, ohne irgend einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, $dp'/d\vartheta$ gegen $dP/d\vartheta$ vernachlässigen und schreiben:

$$(3_b) \qquad \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} = \frac{dP}{d\vartheta} \frac{s' - s}{v - s}.$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber dieselbe Differenz der Tangenten der Druckcurven, welche Hr. G. Kirchhoff bekanntlich theoretisch aus der Schmelzwärme des Eises berechnet hat. Ebenso ist $dP/d\vartheta$ von James Thomson gleichfalls durch die Schmelzwärme ausgedrückt worden. Bezeichnen wir dieselbe mit $l$, das mechanische Wärmeäquivalent mit $J$, so fand G. Kirchhoff:

$$(4_a) \qquad \frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta_0 (v - s)}$$

(nur war $s$ gegen $v$ vernachlässigt worden).

Thomson's Ausdruck dagegen lautete:

$$(4_b) \qquad -\frac{dP}{d\vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta_0 (s' - s)}.$$

Wir sehen daraus, dass unsere Differentialgleichung ($3_b$) nur das Resultat der Elimination von $l$ aus diesen beiden älteren Formeln ist und aus ihnen direct gefolgert werden

kann. Wir können daher auch ($3_a$) und ($4_a$) in einer Doppelgleichung zusammenfassen und schreiben:

$$(5) \qquad \frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} = \left(\frac{dP}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta}\right)\frac{s-s'}{v-s} = \frac{Jl}{\vartheta_0(v-s)}.$$

Diese Beziehungen sind ganz allgemein für alle Körper gültig, unabhängig von der speciellen Ableitung, mit der wir sie hier gewonnen haben. Beachtenswerth ist, dass sich hier zeigt, dass die Thomson'sche Gl. ($4_b$) nicht ganz genau ist, sondern dass noch $dp'/d\vartheta$ von $dP/d\vartheta$ zu subtrahiren ist; es liegt das daran, dass jener Gleichung die fälschliche Voraussetzung zu Grunde liegt, der eigentliche Schmelzpunkt stehe unter dem Drucke 0, was für einen verdampfbaren Körper ein unstabiler, in reversiblen Processen nicht anzuwendender Zustand ist. Es wird sich aber gleich zeigen, dass unter Umständen das Glied $dp'/d\vartheta$ eine Rolle spielen könnte.

Erinnert man sich nämlich, dass für alle Körper erstens das Dampfvolumen grösser ist, als das tropfbar flüssige, zweitens alle Dampfspannungen mit der Temperatur steigen, drittens die Schmelzwärme immer positiv ist, da es sonst Körper geben müsste, die bei tiefen Temperaturen flüssig, bei hohen fest wären, so ergibt sich vermöge des ersten und dritten Gliedes der Gl. (5), dass für alle Körper $dp'/d\vartheta > dp/d\vartheta$, d. h. dass unter dem Schmelzpunkt immer der flüssige, über demselben immer der feste Zustand die grössere Dampfspannung besitzt. Diese Folgerung ist durch alle mir bekannten Untersuchungen bestätigt, nämlich für Wasser, Benzol, Essigsäure, Campher. Dieselbe ist übrigens ziemlich selbstverständlich, wenn man für „grössere Dampfspannung" nach dem Satz 8) der Einleitung schreibt „grössere freie Energie".

Aus dem zweiten und dritten Glied folgt dagegen, dass für die Schmelzpunktsverschiebung durch Druck drei Fälle denkbar sind. In den ersten beiden ist $dP/d\vartheta > dp'/d\vartheta$, was meist, wenn nicht immer der Wirklichkeit entspricht. Dann wächst die Schmelztemperatur mit dem Druck, wenn $s - s' > 0$, sie sinkt dagegen mit steigendem Druck,

wenn wie beim Wasser $s - s' < 0$. Ist aber, was jedenfalls noch möglich, $dp'/d\vartheta > dP/d\vartheta > 0$, so zeigt sich, dass bei einem solchen Körper ebenfalls $s' > s$ sein muss, trotzdem der Gefrierpunkt mit $P$ steigt. Der Sinn der Gleichung ist dann nur so zu verstehen, dass man einen solchen Körper beliebig weit über seinem Schmelzpunkt in fester Form bestehend erhalten könne, wenn man von seinem Dampf fortdauernd so viel wegführe, dass dessen Druck nicht seinen eigentlichen Werth $p'$ erreiche, sondern nur $= P$ sei. Bekanntlich wurde vor einigen Jahren der Beweis zu führen versucht, dass unter ähnlichen Umständen auch „heisses Eis" vorkommen könne. Nach der Gleichung 5 ist das eben nur möglich, wenn die $P$-Curve über 0° flacher verläuft als die $p'$-Curve, also bei 0° eine fast rechtwinklige Ecke bildete. Theoretisch lässt sich das wohl nicht widerlegen, wenn es auch sehr unwahrscheinlich ist. Sicher lässt sich nur so viel sagen: da dem festen Zustand über dem Schmelzpunkt die grössere Energie zukommt, so ist er ein labiler; als solcher könnte er zwar dauernd bestehen, wenn es Kräfte gäbe, die den Eintritt der Schmelzung ähnlich wie den der Krystallisation verhinderten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da dauernde „überhitzte" feste Körper nicht bekannt sind, wenigstens in den vorhin angegebenen Fällen nicht vorkamen. Dennoch scheint wenigstens ihre zeitweise Existenz möglich zu sein, wenn man ihnen fortwährend freie Energie in Form von Dampf entzieht und so ihr Energieniveau unter dasjenige des flüssigen Zustands herabdrückt. Hierüber kann also nur das Experiment entscheiden. Widersprechen würde es der Gleichung 5 keineswegs.

Von der Existenz oder Nichtexistenz der fraglichen vier Zustände (des festen und flüssigen Zustand über und unter dem Schmelzpunkt) ist die Differentialgleichung ebensowenig abhängig, wie sie etwas darüber aussagt. Dagegen lassen sich unsere als Integralgleichungen zu betrachtende Formeln (2) bis ($2_0$) nicht ohne weiteres auf Körper anwenden, die sich entgegengesetzt dem Wasser verhalten. Zwar existiren solche auch in unterkühltem, flüssigem Zustand, derselbe besitzt aber das grössere Volumen, also lässt sich die beim Uebergang

in den stabilen Zustand freiwerdende freie Energie nicht zur Ueberwindung eines äusseren Drucks $P$ heranziehen. Letzteres wäre dagegen über dem Schmelzpunkt möglich, wo der feste, dichtere Zustand der labile ist. Dieser kommt aber, wie gesagt, erfahrungsgemäss ruhend nicht vor; also kann man natürlich auch die Dampfspannung $p$ nicht über dem Schmelzpunkt messen d. h. jene Gleichungen haben hier ihre praktische Anwendbarkeit, aber nicht ihre theoretische Wahrheit verloren.

Zum Schluss dieser allgemeinen Betrachtung will ich bemerken, dass sich in den Beiblättern 5. p. 651. 1881 ein Referat über eine Arbeit von J. Moutier[1]) findet, die ähnliches zu enthalten scheint. Das Journal ist mir hier nirgends zugänglich, so wird wohl auch die betreffende Arbeit in Deutschland unbekannt sein. Nach dem Referat zu urtheilen, gelangt der Verfasser ebenfalls zur Unterscheidung von drei Fällen im Verhalten der Körper. Die ersten beiden sind natürlich identisch mit den bekannten, dagegen in dem dritten, wo $dp'/d\vartheta > dP/d\vartheta$ ist, sei $s - s'$ positiv, und $dp/d\vartheta > dp'/d\vartheta$. Dies ist nach Gleichung (5) nur möglich, wenn die Schmelzwärme negativ ist, welche Annahme ich für ausgeschlossen halte.

### III. Numerische Resultate für Wasser und Eis. Die Spannung des Eisdampfes.

Wir wollen nunmehr zum Wasser und Eis zurückkehren und die abgeleiteten Formeln numerisch anzuwenden, resp. zu bestätigen suchen. In Beziehung auf die Grössen der Doppelgleichung (5) liegen bekanntlich schon Prüfungen vor. G. Kirchhoff hat das letzte Glied derselben, dessen wesentliche Grundlage die Schmelzwärme ist, $= 0{,}044$ berechnet. Um ein Urtheil über die relative Sicherheit der einzelnen Zahlenwerthe zu gewinnen, wiederholte ich diese Berechnung mit folgenden Daten:

$$J = 424 \text{ kg m}, \qquad \vartheta_0 = 273^\circ, \qquad s = 1000 \text{ ccm},$$
$$l = 79{,}25 \text{ Cal. (De la Prevostaye und Desains, auch Person)},$$
$$v = 205\,480\,000 \text{ ccm}.$$

1) J. Moutier, Bull. de la Soc. philomat. (7.) 5. 1881.

Hierin ist die letzte Zahl bei weitem die unsicherste. Sie ist aus dem Atomgewicht des Wassers theoretisch nach Avogadro berechnet. Bei der Temperatur 0° scheint mir dieselbe zuverlässiger zu sein als Zeuner's aus der von Regnault interpolirten Verdampfungswärme berechneter Werth 210 660 000, zumal dieser eine anomale Abweichung vom obigen Gesetz zeigt.

Aus obigen Zahlen ergibt sich das fragliche Glied:

$$\frac{Jl}{\vartheta_0 (v - s)} = 0{,}0441.$$

Das zweite Glied der Gleichung (5) ist zuerst von Sir W. Thomson experimentell geprüft worden. Derselbe fand mittelst kleiner Gefrierpunktsänderungen, dass $-dP/d\vartheta = 123$ Atmosphären sei. Dagegen glaubt Dewar[1]) mit stärkeren Drucken gefunden zu haben:

$$-\frac{dP}{d\vartheta} = 139 \text{ Atmosphären},$$

während der theoretische Werth genau in der Mitte bei 131,4 liegt.

Setzt man dann mit Bunsen:

$$s' = 1090{,}68 \text{ ccm},$$

so wird das zweite Glied:

$$\frac{dP}{d\vartheta}\frac{s - s'}{v - s} = 0{,}0466 \text{ nach Dewar, } 0{,}0413 \text{ nach Thomson.}$$

Was nun endlich das Glied:

$$\frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta},$$

anbetrifft, so ist dies in neuerer Zeit ebenfalls experimentell bestimmt worden. Der Werth, den man aus Regnault's Spannkraftsbeobachtungen ableiten konnte, stimmte mit der Theorie sehr schlecht überein, wie sowohl Kirchhoff als J. Thomson herausrechneten. Es war daher eine sehr dankenswerthe Arbeit, die Curven des Wasser- und des Eisdampfes neu zu bestimmen. Dieselbe haben ziemlich gleichzeitig und unabhängig voneinander mittelst gänzlich verschiedener Me-

1) Dewar, Proc. Roy Soc. **30**. p. 533. 1880.

thoden in England die Hrn. Ramsay und Young, in Deutschland Hr. W. Fischer unternommen.

Nach einer von letzterem mittelst kleinster Quadrate bestimmten Interpolationsformel ist obige Tangentendifferenz:

$$= 0{,}0465,$$

während die von mir analog behandelten Beobachtungen von Ramsay und Young den Werth:

$$0{,}0528$$

liefern.

Bedenkt man, wie gänzlich verschieden die Natur der gemessenen Grössen und der angewandten Methoden war, so muss die Uebereinstimmung der für die drei Glieder der Gleichung (5) gefundenen Werthe eine befriedigende genannt werden. Wahrscheinlich am genauesten ist wohl die erste aus der Schmelzwärme des Eises bestimmte Zahl. Denn der Werth dieser letzteren ist von sehr vielen Beobachtern fast ganz übereinstimmend gemessen worden, und die noch in Betracht kommende theoretische Dampfdichte nahe richtig. Dagegen sind die in den anderen Gliedern vorkommenden Drucke $P$ wegen ihrer Grösse, die Drucke $p$ und $p'$ wegen ihrer Kleinheit schwerlich mit Genauigkeit zu bestimmen.

Deshalb will ich auch zur Prüfung der zuerst abgeleiteten Gleichungen (2) bis ($2_c$) nicht einfach z. B. die Fischer'schen und Dewar'schen Beobachtungen einsetzen, obgleich, wie obige Differentialquotienten zeigen, dieselben unter sich wahrscheinlich gut stimmen. Vielmehr soll die Spannkraft des über Eis gesättigten Dampfes theoretisch aus der Schmelzwärme des Eises berechnet werden, und zwar nach einer Methode, die von Ramsay und Young vorgeschlagen, aber — wie ich gleich zeigen will — nicht richtig verwendet worden ist.

Die Verdampfungswärme $r$ einer beliebigen festen oder flüssigen Substanz kann ausgedrückt werden durch die bekannte Clapeyron'sche Gleichung:

$$Jl = \vartheta v \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Bezieht sich $r$ auf Wasser, $r'$ auf Eis, so folgt hieraus für gleiche Temperaturen:

(6) $$v' \frac{dp'}{d\vartheta} : v \frac{dp}{d\vartheta} = r' : r,$$

und für den Schmelzpunkt $\vartheta_0$, wo $v = v'$ (wegen $p = p'$) ist:

(6a) $$\frac{dp'}{d\vartheta_0} : \frac{dp}{d\vartheta_0} = r'_0 : r_0.$$

Diese letztere Proportion wenden aber Ramsay und Young für jede Temperatur an, was offenbar um so falscher ist, je weiter dieselbe vom Schmelzpunkt $\vartheta_0$ abliegt, je ungleicher also $v$ und $v'$ sind. Ein analoger, wenn auch weniger einflussreicher Fehler liegt im folgenden. Für den Schmelzpunkt folgt durch Anwendung des Verdampfungsprocesses (siehe 6) und 7) der Einleitung), dass:

(7a) $$r'_0 = l_0 + r_0,$$

also die Verdampfungswärme des Eises gleich ist der Summe aus seiner Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Wassers. Für jede andere Temperatur ist die Beziehung nicht so einfach, wie es die Hrn. Ramsay und Young annehmen. Die richtige erhält man vielmehr durch Gleichsetzen der Wärmemengen, welche die im vorigen Abschnitt näher besprochenen beiden isotherm-reversiblen Processe liefern. Sind $k$ und $k'$ die zugeführten Compressionswärmen von Wasser und Eis unter dem Druck $P$, so ergibt sich:

(7) $$r' = r + l + \frac{R}{J} \vartheta \log \frac{p\delta}{p'} + (k - k').$$

Die hierin vorkommende Schmelzwärme $l$ bei der Temperatur $\vartheta$ ist nicht identisch mit $l_0$, kann aber aus dieser mit Hülfe der specifischen Wärmen des Eises und Wassers berechnet werden. Obige Gleichung verlangt, dass man $l$ als die bei reversibler, also unter dem Druck $P$ stattfindender Schmelzung des Eises verbrauchte Wärme definire. Die bei irreversiblem, selbständigem Gefrieren von unterkühltem Wasser freiwerdende Wärme ist grösser um den Betrag der beiden letzten Terme der Gleichung (7), sodass, wenn diese mit $l'$ bezeichnet wird, allerdings $r' = r + l'$ ist.

Wir müssen also $l$ aus $l_0$ berechnen. Dies geschieht mit Hülfe folgenden reversiblen, aber nicht isothermen Processes. Das zunächst unter keinem fremden Druck stehende Eis werde von $\vartheta$ bis zum Schmelzpunkt $\vartheta_0$ erwärmt, hier

geschmolzen und als Wasser wieder bis $\vartheta$ abgekühlt; dann werde das Wasser unter den Druck $P$ gebracht, gefroren und das Eis wieder in seinen ersten druckfreien Zustand versetzt. Die auftretenden Wärmemengen erfüllen nach dem zweiten Hauptsatz folgende Gleichung, wo $c$ und $c'$ die specifischen Wärmen bedeuten:

$$\int_{\vartheta}^{\vartheta_0} c' \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{l_0}{\vartheta_0} - \int_{\vartheta}^{\vartheta_0} c \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + \frac{(k-k')}{\vartheta},$$

oder: $$l + (k - k') = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 + \vartheta (c' - c) \log \frac{\vartheta_0}{\vartheta},$$

oder endlich für kleinere Temperaturintervalle:

(8) $$l + (k - k') = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 - (c - c')(\vartheta_0 - \vartheta).$$

Hierfür gebrauchen Ramsay und Young einfach die Gleichung:

$$l = l_0 - (c - c')(\vartheta - \vartheta_0).$$

Setzen wir nun (8) in (7), so wird:

$$r' = r + \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 - (c - c')(\vartheta - \vartheta_0) + \frac{R}{J} \vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wofür wir jetzt wieder kurz:

$$r' = r + l',$$

schreiben und im Auge behalten wollen, dass $l'$ ein unbekanntes, $p'$ enthaltendes Correctionsglied mit umfasst.

Nunmehr lautet also unsere Gleichung (6):

(9) $$v' \frac{dp'}{d\vartheta} : v \frac{dp}{d\vartheta} = r + l' : r,$$

während Ramsay und Young fälschlich schrieben:

$$\frac{dp'}{d\vartheta} : \frac{dp}{d\vartheta} = r + l : r.$$

Während daher allerdings letztere diese nur bekannte Grössen enthaltende Gleichung direct verwenden konnten, müssen wir noch $v$ und $v'$ mittelst des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes eliminiren. Man wird einwenden, dass der Dampf gesättigt ist und daher bedeutende Abweichungen vom idealen Gaszustand zeige. Meiner Ansicht nach sind dieselben jedoch bei so kleinen Dichten viel geringer, als man gewöhnlich annimmt. Die Versuche über die Uebersättigung des

Dampfes in staubfreier Luft, die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Capillarspannung, dem Aggregatzustand der chemischen Reinheit der verdampfenden Oberfläche scheinen mir klar darauf hinzuweisen, dass der Zustand der „Sättigung" nicht in der Natur des Dampfes, sondern nur und allein in der der Grenzfläche begründet ist, dass es mit anderen Worten kein Grenzzustand ist, sondern ein gleichsam nur zufällig durch den Umstand bedingter, dass durch die Grenzfläche gleich viel Theilchen ein- wie austreten müssen. Die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz wären danach auch nicht vom Sättigungsgrad, sondern nur von der absoluten Dichte und Temperatur des Dampfes abhängig. Dass gegen diese Anschauung manche ältere Untersuchungen zu sprechen scheinen, weiss ich sehr wohl; indessen haben dieselben sämmtlich noch nicht den ungemein grossen Einfluss berücksichtigt, den die Glasoberfläche der Gefässe, oder etwa noch vorhandener Staub und ähnliche Umstände besitzen können.

Sonach verwandeln wir die Gleichung (6) in folgende: sodass:

$$\frac{d \log p'}{d \vartheta} : \frac{d \log p}{d \vartheta} = r + l' : r .$$

Um diese zur Berechnung der Curve $p'$ zu verwenden, setzen wir für die Differentialquotienten $\delta$, die Differenzen für 1° C.,

$$\frac{\log p'_{\vartheta+1} - \log p'_{\vartheta}}{\log p_{\vartheta+1} - \log p_{\vartheta}} = \frac{(r + l')_{\vartheta+1/2}}{r_{\vartheta+1/2}} . \tag{8}$$

Genau genommen gilt diese Recursionsformel, die $p'$ von $p_0' = p_0$ ab von Grad zu Grad zu berechnen erlaubt, nur wenn sämmtliche ungerade Differentialquotienten der Logarithmen sich zu einander verhalten wie die ersten. Indessen ist schon der dritte so klein, dass sogar seine gänzliche Vernachlässigung nicht ins Gewicht fiele.

Dennoch ist im Auge zu behalten, dass bei dieser Berechnungsmethode jeder Fehler theoretischer wie experimenteller Art bei je einem Fortschritt um einen Grad sich einmal neu addirt. In der Nähe des Nullpunktes verschwinden selbst die Fehler von Ramsay und Young mehr oder weniger, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, wenn ihre nur bis

$-5^0$ reichenden Beobachtungen auch durch ihre „theoretische“ Curve anscheinend gut wiedergegeben werden. Ich selbst habe deshalb meine Curve auch vorläufig nicht weiter als bis $-10^0$ berechnet, zumal dieses Intervall für meine Anwendungen vollständig genügt.

Was mir nämlich hauptsächlich nicht genügend festzustehen scheint, ist der in Gleichung (8) vorkommende Werth von $r$. Bekanntlich existirt dafür eine Interpolationsformel von Regnault-Clausius:

$$r = 607 - 0{,}708\,t.$$

Dieselbe beruht aber auf Messungen, die erst bei $63^0$ beginnen, und liefert für die Dampfdichte bei $0^0$, wie schon oben bemerkt, einen Werth, der kleiner ist als der nach der Annahme des idealen Gaszustandes berechnete. Deshalb habe ich es vorgezogen, $r$ aus letzterer Hypothese zu folgern, weil ich das immer noch für richtiger halte, als jene anomale Abweichung. Ich setzte also:

$$r = R\vartheta^2 \frac{1}{p}\frac{dp}{d\vartheta}$$

und berechnete die Differentialquotienten $dp/d\vartheta$ nach der von Kirchhoff[1]) benutzten Methode aus den von Broch revidirten Regnault'schen Tabellen. Ich zog die letzteren den Originaltabellen vor, weil sie regulärere Werthe für die dritten Differenzen ergeben, daher wohl richtiger sind. Aus den drei Werthen für $0^0$, $-5^0$ und $-10^0$ ergab sich so sehr annähernd:

$$r = 597 - 0{,}65\,t.$$

Diese Formel habe ich bei der Berechnung der Tabelle benutzt.

Was ferner die in $l'$ vorkommenden Grössen betrifft, so wurde das darin vorkommende Correctionglied $(1/J)R\vartheta \log p/p'$ anfänglich den Fischer'schen Tabellen für $p'$ entnommen. Dieselben sind hierfür ausgezeichnet, doch kann man natürlich dasselbe durch eine Näherungsmethode erreichen, was ich auch später that. Die specifische Wärme des Eises wurde mit Ramsay und Young $= 0{,}5$, die des Wassers

1) Kirchhoff, Gesammelte Abh. p. 485.

$= 1$ gesetzt. Die so berechneten Werthe von $l'$ für die tieferen Temperaturen sind kleiner als der Werth für 0° und stimmen annähernd mit Pettersson's diesbezüglichen Experimenten.

Die folgende Tabelle A enthält die in dieser Weise gefundenen Spannungen des Eises $p'$ nebst den Differenzen $p - p'$ und der Grösse $\mu' = (p - p')/p$. Letztere ist für spätere Anwendungen wichtig. Sie vertritt die Grösse $\log p/p'$, mit der sie allerdings nur bei unendlich kleinen Druckdifferenzen identisch ist. Sie kann daher auch als Maass der Energiedifferenz zwischen Eis und Wasser ($= R\vartheta \log p/p'$) gelten. Man erkennt aus der Tabelle, dass dieselbe ziemlich genau proportional $t$ wächst. Für $\log p/p'$ gilt dies sogar streng. Es ist nämlich, wie die Rechnung ergibt:

$$\log \frac{p}{p'} = -0{,}00960\, t, \tag{9}$$

durch welche — vielleicht nicht nur zufällig so einfache — Interpolationsformel die folgende Tabelle vollständig wiedergegeben wird.

A. Theoretische Dampfspannung des Eises.

| 1. $t^0$ Cels. | 2. $p$ Regnault-Broch | 3. $p'$ berechnet | 4. $p - p'$ | 5. $\frac{p-p'}{p} = \mu'$ | 6. $d\mu'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,569 | 4,569 | 0,000 | 0,0000 | |
| | | | | | 94 |
| − 1 | 4,249 | 4,209 | 0,040 | 0,0094 | |
| | | | | | 96 |
| − 2 | 3,950 | 3,875 | 0,075 | 0,0190 | |
| | | | | | 93 |
| − 3 | 3,669 | 3,565 | 0,104 | 0,0283 | |
| | | | | | 95 |
| − 4 | 3,406 | 3,278 | 0,128 | 0,0376 | |
| | | | | | 92 |
| − 5 | 3,160 | 3,012 | 0,148 | 0,0468 | |
| | | | | | 92 |
| − 6 | 2,930 | 2,766 | 0,164 | 0,0560 | |
| | | | | | 93 |
| − 7 | 2,715 | 2,538 | 0,176 | 0,0653 | |
| | | | | | 87 |
| − 8 | 2,514 | 2,328 | 0,186 | 0,0740 | |
| | | | | | 90 |
| − 9 | 2,327 | 2,134 | 0,193 | 0,0830 | |
| | | | | | 86 |
| −10 | 2,151 | 1,954 | 0,197 | 0,0916 | |

Zum Vergleich mit den älteren Eiscurven habe ich noch die Tabelle B zusammengestellt. Man ersieht aus ihr, wie sehr die „theoretische" Curve von Ramsay und Young von der Fischer'schen und meiner abweicht, während letz-

tere ziemlich übereinstimmen. Die Fischer'sche Interpolationsformel $p' = a + bt + ct^2$ reicht nicht hin, um die Krümmung der Curven genau wiederzugeben; daher kann man sich nicht darüber wundern, dass III und IV sich einmal schneiden.

Was endlich die Curve II anbetrifft, so habe ich dieselbe mittelst kleinster Quadrate nach derselben Interpolationsformel berechnet. Die Constanten waren:

$$a = 4{,}6044 \qquad b = 0{,}38173 \qquad c = 0{,}013\,856.$$

Es liegt in der Natur der Versuchsresultate der englischen Forscher, dass ich hierbei Regnault's Drucke für Wasser ebenso wie bei der theoretischen Curve als richtig zu Grunde legen musste. Dieselben massen nicht die Dampfdrucke von Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, sondern die Temperaturen, welche Eis und Wasser bei gleichen Drucken annehmen. Anfänglich glaubte ich, diese Methode müsste genauer sein als die gewöhnliche Fischer'sche. Die rein empirische Verwerthung der Resultate zeigt jedoch, dass dem nicht so ist. Dass Ramsay und Young ihre „theoretische" Curve doch bis $-5^0$ für richtig halten konnten, zeigt die Tabelle ebenfalls.

B. Verlauf von $p - p'$ nach:

| $t^0$ C. | I. Ramsay u. Young theoretisch | II. Ramsay u. Young empirisch | III. Fischer empirisch | IV. Helmholtz theoretisch |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,000 | −0,004 | −0,01 | 0,000 |
| − 1 | 0,042 | 0,045 | 0,03 | 0,040 |
| − 2 | 0,080 | 0,087 | 0,07 | 0,075 |
| − 3 | 0,116 | 0,119 | 0,11 | 0,104 |
| − 4 | 0,149 | 0,142 | 0,14 | 0,128 |
| − 5 | 0,180 | 0,155 | 0,16 | 0,148 |
| − 6 | 0.209 | — | 0,18 | 0,164 |
| − 7 | 0.236 | — | 0,20 | 0,173 |
| − 8 | 0.260 | — | 0,21 | 0,186 |
| − 9 | 0,283 | — | 0,21 | 0,193 |
| − 10 | 0,304 | — | 0,22 | 0.197 |

Auf Grund der so gewonnenen Dampfspannung des Eises können wir nunmehr auch die Drucke $P$, d. h. die Grenzcurve „Wasser-Eis" der Gleichungen (2) bis ($2_c$) theo-

retisch berechnen, während dies bisher bekanntlich nur für $dP/dt_0$ gelang.

Wir sahen, dass im „wahren" Schmelzpunkt $P = p = p' = 4{,}569$ mm sein musste. Für die diesem Punkt benachbarten Temperaturen galt die Gleichung:

$$\frac{p - p'}{P - p'} = \frac{s' - s}{v - s}.$$

Setzen wir hierin $P = 760$ mm, so lässt sich hieraus die Entfernung des gewöhnlichen Nullpunktes vom wahren Schmelzpunkt ermitteln. Es ergibt sich nämlich für ihn:

$$p - p' = 0{,}000\,332 \text{ mm},$$

woraus sich mit Hülfe des theoretischen $d(p' - p)/d\vartheta = 0{,}0441$ schliessen lässt, dass $0^0$ C. um $0{,}0076^0$ C. unter dem „wahren" Schmelzpunkt liege. Für grössere Entfernungen vom Schmelzpunkt müsste man, um genaue Werthe von $P$ zu erhalten, wie früher gezeigt, die Compressibilität des Wassers und Eises berücksichtigen und die Gleichung:

$$R\vartheta \log(p/p') = P(s' - s) - \tfrac{1}{2}P^2(\varkappa' s' - \varkappa s)$$

gebrauchen. Leider fand ich keinerlei Angaben über $\varkappa'$, den Compressionscoëfficienten von Eis, und auch $\varkappa$ ist nur über $0^0$ bekannt. Ich muss daher nothgedrungen das quadratische Glied weglassen und annehmen, dass $\varkappa' s' - \varkappa s$ ungefähr verschwinde. Es ergibt sich dann:

$$P_{-1^0} = 131{,}5 \text{ Atmosphären},$$

und für $-5^0$ mit Berücksichtigung der Aenderung von $s' - s$ mit der Temperatur:

$$P_{-5^0} = 655{,}6 \text{ Atmosphären},$$

endlich für $-10^0$:

$$P_{-10^0} = 1309 \text{ Atmosphären}.$$

Hieraus würde hervorgehen, dass $P$ fast ganz proportional der Gefrierpunktsänderung wächst. Dasselbe hat Dewar bis zu 700 Atmosphären bestätigt, nur ist sein $dP/d\vartheta$ nicht wie oben $= 131$, sondern $= 139$, eine Differenz, die wohl durch unsere Vernachlässigung der Compressibilität entstanden sein könnte. Andererseits scheint dies deshalb unwahrscheinlich, weil Dewar schon für verhältnissmässig schwache Drucke dieselbe Zunahme pro $1^0$ erhielt. Jedenfalls ist

unsere Voraussetzung, dass das quadratische Glied verschwinde, nicht zu falsch gewesen, woraus hervorgehen würde, dass die Compressibilität des Eises nahe gleich der des Wassers ist.

---

Für die übrigen Körper, deren Dampfspannungen über dem festen und flüssigen Zustand gemessen sind, als Benzol, Campher, Essigsäure, liegen keine Beobachtungen über die Verschiebungen des Schmelzpunktes durch Druck vor. Es ist daher vorläufig von keinem Interesse, auch für sie die Rechnungen durchzuführen. Nur möchte ich in Bezug auf Benzol bemerken, dass Fischer durch Interpolationsformeln herausrechnet, die Dampfspannung der flüssigen Substanz übertreffe die der festen im gewöhnlichen Schmelzpunkt um 0,4 mm. Aus dem Vorzeichen und der Grösse dieser Differenz würde theoretisch hervorgehen, dass Benzol beim Erstarren eine ganz bedeutende Ausdehnung erleiden müsste. Ich habe mich aber durch Versuche überzeugt, dass erstarrendes Benzol in dem noch flüssig gebliebenen sofort untersinkt. Ich glaube daher, dass diese Fischer'sche Folgerung mit den von ihm daran geknüpften Consequenzen fallen zu lassen und der Mangelhaftigkeit seiner Interpolationsformeln zuzuschreiben ist.

### IV. Aenderungen des Gefrierpunktes durch Lösung.

Wir betrachten nunmehr eine zweite Reihe von Ursachen, welche sowohl auf die Dampfspannung als auf den Gefrierpunkt des Wassers verändernd einwirkt: die Lösung von Salzen oder Flüssigkeiten. Aus den in der Einleitung zusammengestellten allgemeinen Sätzen lässt sich ohne weiteres ein Gesetz folgern, welches einen Zusammenhang zwischen der Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigung ausdrückt.

Die Thatsache nämlich, dass Salze die Dampfspannung des Wassers, in welchem sie gelöst sind, herabsetzen, zeigt, dass die freie Energie des Wassers bei der Lösung abgenommen hat, und zwar um den Betrag:

$$R\vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wenn $p''$ die Spannung über der Lösung ist. Flüssiges Lösungswasser zeigt also um soviel kleinere Energie, als flüssiges reines Wasser.

Andererseits haben wir gesehen, dass überkaltetes, flüssiges reines Wasser beim Uebergang in den festen Zustand freie Energie verliert im Betrage:

$$R\vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wo $p'$ die Spannung über Eis ist.

Drittens haben wir gesehen, dass der wahre Gefrierpunkt einer Flüssigkeit als derjenige definirt werden kann, bei welchem das Gefrieren keine Aenderung der freien Energie zur Folge hat, also durch dasselbe auch keine Arbeit geleistet werden kann. Es war in diesem Punkte:

$$p = p'.$$

Aus den drei Thatsachen folgt durch Analogie: Der Gefrierpunkt von Lösungswasser ist derjenige, in welchem dasselbe beim Uebergang in den festen Zustand keine freie Energie verliert, also diejenige Temperatur, bei welcher die Dampfspannung $p''$ des Lösungswassers gleich ist der Dampfspannung $p'$ des reinen Eises.

Dieses Gesetz ist, wie ich nachträglich sehe, schon von Koláček vermuthet und in Wied. Ann. **15.** p. 38 ausgesprochen worden. Derselbe erschwerte sich den mathematischen Ausdruck desselben wesentlich dadurch, dass er überkaltetes Wasser nicht in seine Betrachtungen zog, weil „die Dampfspannungen über reinem Wasser unter 0° ihren Sinn verlieren". Aus dem Vorigen geht, wie mir scheint, genügend hervor, dass diese Dampfspannungen sowohl praktisch wie theoretisch zu verwerthende Grössen sind. Demgemäss konnte Koláček eine Prüfung des Gesetzes nur an unendlich kleinen Gefrierpunktsänderungen vornehmen, durch eine Betrachtung, die auf Kirchhoff's Zahl: $d(p' - p)/d\vartheta = 0{,}044$ basirt. Er hat daher selbst nicht erwartet, dass die auf endliche Gefrierpunktsverschiebungen übertragenen Zahlen mit den wirklich gemessenen sehr gut

stimmen würden. Aus diesen Gründen scheint es nicht überflüssig, noch einmal eine Prüfung des Gesetzes vorzunehmen.

Eine nothwendige Bedingung obigen Satzes ist, wie man sieht, die Voraussetzung, dass sich nur reines Eis aus einer Lösung ausscheide, und dass der Gefrierpunkt einer Lösung diejenige Temperatur sei, bei welcher sich Eis auszuscheiden beginne. Es ist selbstverständlich, dass der Gefrierpunkt bei weiterer Ausbildung von Eis allmählich sinkt, da ja die Concentration der flüssigen Lösung verstärkt wird. Erst wenn letztere durch fortgesetzte Ausscheidung von Eis gesättigt wird, tritt der nunmehr constante „Erstarrungs"-punkt der ganzen Lösung ein, der zugleich das von der betreffenden Kältemischung zu erreichende Temperaturminimum bezeichnet. Dieser Punkt ist also in obigem Satze nicht gemeint. Die zahlreichen und ausführlichen experimentellen Arbeiten von Rüdorff, Coppet, Raoult, Pfaundler wahren auch sämmtlich die hier ausgesprochene Bedingung, indem stets die Temperatur der ersten vollständig reinen Eisbildung in hier nicht näher zu erörternder Weise bestimmt wurde.

Will man nun die Versuchsergebnisse der eben genannten Forscher vergleichen mit den aus den Spannkraftsmessungen mittelst obigen Gesetzes berechneten Gefrierpunkten, so zwingt die Verschiedenheit der Concentration und Temperatur der beiderseitig untersuchten Lösungen zur Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Bekanntlich hat Rüdorff im grossen und ganzen das Gesetz bestätigt gefunden, dass die Gefrierpunktserniedrigung $t$ proportional sei der Menge des in 100 Wasser gelösten Salzes $s$. Ein analoges Gesetz hat Wüllner für die Spannkraftserniedrigung aufgestellt, indem er fand, dass $\mu'' = (p - p'')/p$ wenigstens bei constanter Temperatur wie $s$ wachse. Mit Hülfe unseres Satzes und den berechneten Eigenschaften der Eiscurve lässt sich nunmehr leicht das eine aus dem anderen folgern.

Für gewisse Salze stimmten aber beide Regeln nicht; Wüllner und Rüdorff nahmen zwar, um auch für sie die Proportionalität zu retten, eine gewisse Anzahl von Krystall-

wassermolecülen an, mit welchen vereint die Salze in der Lösung existiren sollten. Das Verfahren führt natürlich stets zum Ziel, ausser in Fällen, wo die Erniedrigungen langsamer wachsen, als die Concentrationen. Auch reicht es in vielen Fällen nicht für sehr concentrirte Lösungen ohne weitere Hülfsannahmen aus und scheint daher überhaupt noch mehr oder weniger hypothetisch. Wäre aber Wüllner's und Rüdorff's Gesetz streng richtig, so könnten wir, wie man sieht, Lösungen ganz verschiedener Concentration direct vergleichen, da dann aus jeder Beobachtung die Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigung etwa für die einprocentige Lösung zu folgern wäre.

So aber wollen wir aus den oben angegebenen Gründen nur Lösungen von möglichst gleicher Sättigung vergleichen. Freilich müssen auch dann noch die Beobachtungen auf ganz gleiche Concentration reducirt werden, und wir können das im allgemeinen nur durch obige Gesetze. Der durch diese verursachte Fehler ist aber dann sicher ein sehr geringer. Wenn wir im Folgenden stets auf die Concentration von 10 Proc. reduciren, so geschieht dies lediglich zur bequemeren Rechnung und besseren Uebersichtlichkeit. Es wird damit nicht behauptet, dass die zehnprocentigen Lösungen wirklich die angegebenen Gefrierpunkte und Spannkräfte besitzen, sondern es werden Zahlen gewonnen, die man mit Tammann „relative" Spannkrafts- und Gefrierpunktserniedrigungen nennen kann. Wir bezeichnen dieselben mit $\mu$ und $\Theta$, sodass: $\mu = 10\mu''/s$ und $\Theta = 10t/s$ ist. Ist unser Satz richtig, so müssen $\mu' = \mu$ und $t = \Theta$ gesetzt, nach der Tab. A zusammengehören. Freilich ist dabei noch folgendes vorausgesetzt: Wie man aus den letzten Columnen der Tab. A sieht, verläuft $\mu'$ annähernd proportional $t$; es ist daher innerhalb dieser Temperaturen gleichgültig, ob wir für eine Lösung zuerst ihren wirklichen Gefrierpunkt $t$ aus $\mu''$ folgern und hieraus $\Theta = 10t/s$ bilden, oder zuerst $\mu = 10\mu''/s$ bilden und hierfür $\Theta$ in der Tabelle suchen. Wir gewinnen so den Vortheil, $\mu$ direct aus Tammann's Tabellen ablesen zu können, während $\mu''$ nicht darin steht, und eventuell auch Lösungen gebrauchen zu können, deren Gefrierpunkt unter

$-10^0$ liegt. Für sehr tiefe Temperaturen ist freilich die vorausgesetzte Proportionalität von $\mu'$ und $t$ falsch. Dagegen ist schon darauf hingewiesen, dass die Eiscurve, soweit wir sie verfolgt haben, genau so verlaufe, dass log nat $p/p' = 0{,}00960\, t$ ist. Hiernach ergibt sich einfach und genau für die Gefrierpunktserniedrigung einer beliebigen Lösung:

$$t = 104{,}16 \log \text{nat} \frac{p}{p''} = 239{,}86 \operatorname{Log} \frac{p}{p''}. \tag{9}$$

Es wäre überhaupt viel rationeller, wenn in Dampfspannungstabellen statt der Differenzen der Spannkräfte diejenige ihrer Logarithmen angegeben würde; nicht jene, sondern diese misst, mit $R\vartheta$ multiplicirt, den Abfall der freien Energie; nicht auf jene, sondern auf diese müssen alle Schlüsse über Proportionalität etc. sich stützen. In Fällen, die ein einigermassen sicheres Resultat versprechen, will ich daher das genauere Verfahren einschlagen, nämlich zuerst den wahren Gefrierpunkt mittelst obiger Regel (9) berechnen und aus ihm erst den „relativen" durch Multiplication mit $10/s$ folgern.

Koláček hat übrigens berechnet:

$$\Theta = 104{,}5\, \mu,$$

was der Ausdruck desselben Gesetzes für unendlich verdünnte Lösungen ist.

Leider beeinträchtigt bei den allermeisten Lösungen ein weiterer Umstand die Genauigkeit des Vergleiches, nämlich dass die Spannkräfte nur bei höheren Temperaturen gemessen worden sind. Die Grösse $\mu$ ist aber in den meisten Fällen sehr von der Temperatur abhängig, allerdings in einer Weise, die theoretisch aus den Verdünnungswärmen berechnet werden kann. Letztere, die man nicht (wie Tammann es thut) mit den Lösungswärmen verwechseln darf, sind aber nur selten in einer für die Rechnung genügenden Weise bestimmt, sodass auch dieses Verfahren seinen Dienst versagt. Mangels besserer Kenntniss habe ich dann zunächst angenommen, $\mu$ ändere sich von 0 bis $50^0$ um denselben Betrag wie von 50 bis $100^0$, und auf diese Weise aus den für die beiden letzten Temperaturen geltenden Werthen den für $0^0$ extrapolirt. Um von zufälligen Beobachtungsfehlern

freier zu werden, habe ich in den Tammann'schen Tabellen aus je drei in der Nähe jener Temperaturen gelegenen Werthen die Mittel genommen. Es stehen also in der folgenden Zusammenstellung links die experimentellen, rechts die berechneten relativen Gefrierpunkte $\Theta$. Die Grösse $\delta$ ist der absolut genommene Ueberschuss des letzteren über den ersteren. $\mu$ ist in der angegebenen Weise aus den Dampfspannungstabellen gefolgert. Die dahinter stehenden Zeichen $<$ oder $>$ geben an, ob $\mu$ nach jenen Tabellen (also meist zwischen 50° und 100°) mit der Temperatur zunimmt ($<$) oder abnimmt ($>$). $s$ sind die Procentgehalte der verglichenen Lösungen. Endlich habe ich behufs späterer Discussion das Vorzeichen der Verdünnungswärmen $W$ angegeben, soweit es sich aus Thomsen's „Thermochemischen Untersuchungen" folgern lässt: Dasselbe weicht in vielen Fällen von der durch Tammann citirten[1]) Lösungswärme ab. Es ist nämlich nach Thomsen im allgemeinen das Vorzeichen von $W$ gleich dem der Lösungswärme des wasserfreien, nicht des wasserhaltigen Salzes. Daher fallen die von Tammann gefolgerten Anomalien im Gang von $\mu$, soweit sie controlirbar sind, fast alle fort.

Zunächst führe ich einige Kalisalze an:

**Chlorkalium.**

$W < 0$.

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 12$ | $s = 13{,}82$ |
| $\Theta = -4{,}46°$ | $\mu = 0{,}0423$ ($<$) |
| | $\Theta = -4{,}51°$ |
| | $\delta = -0{,}05$. |

**Jodkalium.**

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 58{,}15$ | $s = 66{,}61$ |
| $\Theta = -2{,}11°$ | $\mu = 0{,}0142$ (stark $<$) |
| | $\Theta = -1{,}50°$ |
| | $\delta = -0{,}61°$. |

**Bromkalium.**

$W < 0$.

| | |
|---|---|
| $s = 31{,}10$ | $s = 35{,}40$ |
| $\Theta = -2{,}90°$ | $\mu = 0{,}0251$ ($<$) |
| | $\Theta = -2{,}66°$ |
| | $\delta = -0{,}24$. |

**Schwefelsaures Kali.**

| | |
|---|---|
| $s = 8$ | $s = 11{,}92$ |
| $\Theta = -2{,}06°$ | $\mu = 0{,}0158$ ($<$) |
| | $\Theta = -1{,}68°$ |
| | $\delta = -0{,}38$. |

1) Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 564. 1885.

**Salpetersaures Kali.**
$W < 0$.

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 12$ | $s = 12{,}68$ |
| $\Theta = -2{,}42^0$ | $\mu = 0{,}0226$ $(<)$ |
| | $\Theta = -2{,}39^0$. |
| | $\delta = -0{,}03$. |

**Chromsaures Kali.**

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 24$ | $s = 25{,}35$ |
| $\Theta = -1{,}90^0$ | $\mu = 0{,}0220$ (const.) |
| | $\Theta = -2{,}32^0$ |
| | $\delta = +0{,}42$. |
| $s = 50$ | $s = 48{,}90$ |
| $\Theta = -2{,}00^0$ | $\mu = 0{,}255$ $(>)$ |
| | $\Theta = -2{,}70$ |
| | $\delta = +0{,}70$. |

Das chromsaure Kali gibt also abweichend von den anderen eine stark positive Differenz. Bei ihm nimmt $\mu$ in höheren Temperaturen ebenfalls abweichend von allen anderen ab.

Es folgen zwei Ammoniumsalze:

**Chlorammonium.**
$W < 0$.

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 12$ | $s = 24{,}38$ |
| $\Theta = -6{,}50^0$ | $\mu = 0{,}053$ (erst $<$, dann $>$) |
| | $\Theta = -5{,}92^0$ |
| | $\delta = -0{,}62^0$. |

**Schwefelsaures Ammonium.**
($W < 0$).

| | |
|---|---|
| $s = 30$ | $s = 12{,}89$ |
| $\Theta = 2{,}63^0$ | $\mu = 0{,}0234$ (const.) |
| | $\Theta = -2{,}53^0$ |
| | $\delta = -0{,}10^0$. |

Nunmehr folgen einige Natronsalze, die sich aber sehr unregelmässig verhalten. Für Kochsalz benutzte ich nicht Tammann's Dampfspannungen, sondern die von mir mittelst der Nebelmethode bestimmten, weil sie bei tieferer Temperatur gemessen sind.

**Chlornatrium.**
($W$ anfänglich $< 0$ später $> 0$).

| Rüdorff | Nebelmethode |
|---|---|
| $s = 14{,}78$ | $s = 14{,}78$ |
| $\Theta = -6{,}10^0$ interpolirt) | $\mu = 0{,}0550$ (erst $<$, dann $>$) |
| | $\Theta = -5{,}89^0$ |
| | $\delta = -0{,}21$. |
| $s = 20$ | $s = 22{,}05$ |
| $\Theta = -6{,}40^0$ | $\mu = 0{,}0599$ (erst $<$, dann $>$) |
| | $\Theta = -6{,}42^0$ |
| | $\delta = +0{,}02$. |

**Jodnatrium.**
($W$ anomaler Weise [1]) $< 0$).

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 17$ | $s = 13$ |
| $\Theta = 2{,}48^0$ | $\mu = 0{,}0325$ (stark $>$) |
| | $\Theta = -3{,}44^0$ |
| | $\delta = +0{,}96^0$. |
| $s = 36{,}06$ | $s = 43{,}97$ |
| $\Theta = 2{,}70^0$ | $\mu = 0{,}0256$ (stark $<$) |
| | $\Theta = 2{,}71^0$ |
| | $\delta = +0{,}01$. |

1) S. Thomsen, a. a. O. 3. p. 31.

### Bromnatrium.

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 26{,}31$ | $s = 31{,}93$ |
| $\Theta = -3{,}80°$ | $\mu = 0{,}0373$ $(>)$ |
| | $\Theta = -3{,}97°$ |
| | $\delta = +0{,}17.$ |
| $s = 12{,}00$ | $s = 18{,}24$ |
| $\Theta = 3{,}54°$ | $\mu = 0{,}0317$ $(<)$ |
| | $\Theta = 3{,}25°$ |
| | $\delta = -0{,}29.$ |

### Schwefelsaures Natron.

($W$ anfänglich $<0$, später $>0$).

| Coppet | |
|---|---|
| $s = 12{,}2$ | $s = 13{,}31$ |
| $\Theta = -2{,}50°$ | $\mu = 0{,}0209$ $(<)$ |
| | $\Theta = -2{,}20°$ |
| | $\delta = -0{,}30°.$ |

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 20$ | $s = 20{,}22$ |
| $\Theta = -2{,}25°$ | $\mu = 0{,}0297$ $(>)$ |
| | $\Theta = -3{,}15°$ |
| | $\delta = +0{,}90°.$ |

### Salpetersaures Natron.

($W < 0$).

| Rüdorff | |
|---|---|
| $s = 16$ | $s = 15{,}20$ |
| $\Theta = -3{,}45°$ | $\mu = 0{,}0252 <$ |
| | $\Theta = -2{,}76°$ |
| | $\delta = -0{,}69°.$ |

| Coppet | |
|---|---|
| $s = 40$ | $s = 52{,}47$ |
| $\Theta = -3{,}07°$ | $\mu = 0{,}029$ $(<)$ |
| | $\Theta = -3{,}15°$ |
| | $\delta = +0{,}08.$ |

### Chlorbarium.

| | |
|---|---|
| $s = 38$ | $s = 39{,}10$ |
| $\Theta = -2{,}23$ | $\mu = 0{,}0209$ $(=)$ |
| | $\Theta = -2{,}20$ |
| | $\delta = -0{,}03.$ |
| $s = 14$ | $s = 13{,}27$ |
| $\Theta = -1{,}88$ | $\mu = 0{,}0091$ $(>)$ |
| | $\Theta = 0{,}96$ |
| | $\delta = -0{,}92.$ |

Während die Natronsalze bald positives, bald negatives $\delta$ ergeben, zeigen die folgenden drei Salze, sowie anscheinend alle anderen mit Wasser auskrystallisirenden Salze einen sehr stark positiven Fehler.

### $(CaCl_2 + 6H_2O)$ $(W > 0)$

| Rüdorff | Tammann |
|---|---|
| $s = 17{,}20$ | $s = 17{,}42$ |
| $\Theta = -2{,}26°$ | $\mu = 0{,}0360$ $(>)$ |
| | $\Theta = -3{,}83°$ |
| | $\delta = +1{,}57°.$ |
| $s = 43{,}05$ | $s = 39{,}71$ |
| $\Theta = 2{,}31$ | $\mu = 0{,}0304$ $(>)$ |
| | $\Theta = 3{,}22$ |
| | $\delta = +0{,}91°.$ |

### $CuSO_4 + 5H_2O.$ $(W > 0).$

| Coppet | |
|---|---|
| $s = 50$ | $s = 51{,}52$ |
| $\Theta = 0{,}78$ | $\mu = 0{,}0098 >$ |
| | $\Theta = 1{,}04$ |
| | $\delta = +0{,}26°.$ |

### $ZnSO_4 + 7H_2O.$ $(W > 0).$

| Rüdorff | |
|---|---|
| $s = 70$ | $s = 65{,}7$ |
| $\Theta = 0{,}61$ | $\mu = 0{,}0076 >$ |
| | $\Theta = 0{,}81°$ |
| | $\delta = +0{,}20.$ |

Ferner führe ich noch Kali- und Natronlauge an, für die Wüllner Interpolationsformeln gegeben hat, welche für alle Concentrationen gelten sollen:

| NaOH. ($W<0$). | | KaOH. ($W<0$). | |
|---|---|---|---|
| Rüdorff | Wüllner | Rüdorff | Wüllner |
| $\Theta = -5{,}09^0$ | $\mu = 0{,}04089$ | $\Theta = -3{,}99^0$ | $\mu = 0{,}0332$ |
| | $\Theta = -4{,}36^0$ | | $\Theta = -3{,}52^0$ |
| $\delta = -0{,}73^0$. | | $\delta = -0{,}47^0$. | |

Endlich liegen noch sehr genaue Beobachtungen von Pfaundler und Schnegg[1]) über Schwefelsäurelösungen vor. Auch die Dampfspannung derselben ist längst von Regnault bestimmt. Ferner habe ich dieselbe mittelst der Nebelmethode bis 0° herab bestimmt. Aus meiner Tabelle für $H_2SO_4 + 50H_2O$ ergibt sich:

$$\mathrm{Log}\left(\frac{p}{p'}\right)_{-5^0} = 0{,}02232,$$

und hieraus mittelst (9):

$$t = -5^0{,}354,$$

also:
$$\Theta = \frac{10t}{10{,}88} = -4^0{,}921.$$

Dem entspricht bei Pfaundler der Gefrierpunkt einer genau zehnprocentigen Lösung:

$$t = \Theta = -5^0{,}00.$$

Die Differenz $\delta$ beträgt also in diesem Fall nur:

$$-0{,}08^0,$$

was um so wichtiger ist, als die hier citirten Beobachtungen wohl die für unseren Zweck zuverlässigsten sind. Die Temperaturcorrection für $\mu$ war nur für ein Intervall von 5° nöthig, und Pfaundler's Zahl ist das Mittel von 16 sehr genauen Versuchen.

Leider ist schon die nächste Schwefelsäurelösung $H_2SO_4 + 17H_2O$ (also 32,03 Procent) zu concentrirt, um einen sicheren Vergleich zuzulassen. Pfaundler gibt den Gefrierer einer 32,3procentigen Säure als:

$$t = -41.6^0.$$

1) Pfaundler u. Schnegg, Wien. Ber. 71. p. 351. 1874.

Das liegt weit ausserhalb unserer Tabelle. Wenden wir doch (9) zur Gefrierpunktsberechnung an, so erhalten wir:

$$-20{,}7^{0},$$

also genau die Hälfte. Für die Grösse dieser Differenz weiss ich keine Erklärung. In der Unrichtigkeit unserer Eiscurve kann sie allein nicht begründet sein. Ich vermuthe eher, dass $p/p''$ und die Verdünnungswärme in tiefen Temperaturen ganz anders verlaufen als in den gewöhnlichen.

---

Wenn wir die Gesammtheit des hier zusammengestellten Materials überblicken, so scheint das Resultat ziemlich unbefriedigend. Die Differenzen $\delta$ sind in der That meist so gross, dass sie durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können. Dagegen ergibt sich bei genauerer Betrachtung ein entschieden nicht zufälliger Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von $\delta$, dem von $d\mu/d\vartheta$ und dem der Verdünnungswärmen. Ist nämlich $W$, d. h. die von Thomsen bei circa 18° bestimmte Verdünnungswärme positiv, also, wie es die Theorie verlangt, $d\mu/d\vartheta$ (selbst in den höheren Tammann'schen Temperaturen) negativ, so ist $\delta$ positiv, und umgekehrt. Es widersprechen dieser Regel in geringem Grade einige Na-Salze und $BaCl_2$. Dieselben verhalten sich aber überhaupt in thermochemischer Hinsicht sehr complicirt. Das Vorzeichen der Verdünnungswärme und von $d\mu/d\vartheta$ wechselt bei manchen Concentrationen mit der Temperatur und in manchen Temperaturen mit der Concentration. Ein sachgemässer Vergleich ist daher für sie nicht möglich. Die Natronsalze stehen offenbar in der Mitte zwischen zwei Classen von Salzen, die nach Thomsen folgendermassen charakterisirt werden:

Die erste Classe krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei aus. Dieselbe hat eine negative Lösungs- und Verdünnungswärme. Demgemäss wächst $\mu$ mit der Temperatur. Für sie sind die berechneten Gefrierpunktsänderungen zu klein, also $\delta$ negativ.

Hierzu gehören in obiger Liste die Kaliumsalze mit Ausnahme der chromsauren, die Ammoniumsalze NaOH und KaOH.

Die zweite Classe umfasst die Salze, welche sich mit Krystallwasser ausscheiden. Dieselben zeigen als wasserhaltige Salze gelöst negative, als wasserfreie positive Lösungswärmen und immer positive Verdünnungswärmen. $\mu$ nimmt mit der Temperatur ab. $\delta$ ist positiv.

Hierzu gehören: $CaCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, wahrscheinlich auch $K_2CrO_4$ und viele andere von Tammann untersuchte, die ich hätte zum Vergleich heranziehen können, wenn es Zweck gehabt hätte.

In der Mitte stehen die Natronsalze und Chlorbarium. Dieselben kommen theils mit, theils ohne Krystallwasser vor, und beim selben Salz haben oft $W$, $d\mu/d\vartheta$ und $\delta$ wechselndes Vorzeichen.

Hier interessirt uns nur die Frage, ob man das Vorzeichen von $\delta$ und seine geschilderte Gesetzmässigkeit aus der Theorie der Verdünnungswärmen erklären kann.

$\mu_0$ ist, wie oben angegeben, durch lineare Extrapolation aus $\mu_{50}$ und $\mu_{100}$ erhalten. Es ist aber bekannt, dass die Verdünnungswärme $W$, also auch $d\mu/d\vartheta$ nicht constant ist, dass daher jene Extrapolation ungenau ist. Kann man $\delta$ diesem Fehler zuschreiben?

Thomsen stellt allgemein die Regel auf:

Positive Verdünnungswärmen wachsen mit der Temperatur, negative nehmen ab (d. h. werden schwächer negativ).

Zieht man hieraus Schlüsse über den Verlauf von $\mu$ und die Abweichung des linear extrapolirten $\mu$ vom wahren, so findet sich, dass im Fall positiver Verdünnungswärmen $\delta$ in der That positiv werden muss, wie wir es fanden.

Dasselbe ergibt nun aber auch die Theorie für negative Verdünnungswärmen. Auch hier trifft die extrapolirte Gerade die Nullordinate in einem höheren Punkt, da ja $\mu$ zuerst schneller dann schwächer ansteigt. Wir hätten also in diesen Fällen nicht, wie es fast regelmässig der Fall ist, negative, sondern positive $\delta$ erhalten sollen. Da Thomsen's Regel durchweg sowohl durch specielle Versuche, als durch die sehr reichhaltige Tabelle der specifischen Wärmen von Lösungen bestätigt wird (man beachte auch hier, dass es sich um Verdünnungs-, nicht um Lösungswärmen handelt),

so ist an ihr nicht zu zweifeln. Andererseits ist das negative Vorzeichen in obiger Liste wohl kaum ein Zufall zu nennen. Ich habe für diese Incongruenz nur eine Vermuthung, die ich vielleicht später rechnend bestätigen kann, dass nämlich die Verdünnungswärmen unter dem Dichtigkeitsmaximum der Lösung einen ganz anderen Gang verfolgen, als oberhalb desselben.

Ehe diese Frage untersucht ist, kann man aus der Gefriertemperatur einer Lösung mit Genauigkeit nur ihre Dampfspannung bei derselben Temperatur, nicht die bei höheren folgern. Aber schon das ist für gewisse Zwecke eine wichtige und äusserst bequeme Methode, Dampfspannungs- und Energiedifferenzen zu messen. Z. B. braucht man für das Herz'sche Chlorcalciumhygrometer die Spannkraft des Salzes bei tiefen Temperaturen. Hierfür wäre obige Methode empfehlenswerth.

Um aber umgekehrt aus den Spannkräften die Gefrierpunkte zu folgern, verfährt man sonach noch besser, wenn man nicht extrapolirt. Tammann hat daher auch in einer diesbezüglichen Zusammenstellung mittelst der Koláček'schen Formel im Durchschnitt richtigere Gefrierpunkte erhalten als wir. Dennoch zogen wir unsere Berechnungsart vor, weil sie theoretisch besser zu vertreten ist. Sie hat uns zu weniger gut stimmenden Zahlen, aber zu einem neuen Problem geführt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass durch unser Gefrierpunktsgesetz auf einfachste Weise die theoretischen Gesetze Raoult's über „moleculare Gefrierpunktserniedrigung" aus den analogen Spannkraftsgesetzen Tammann's gefolgert werden können und umgekehrt.

Berlin, December 1886.

## II. *Akustische Beobachtungen; von F. Neesen.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—7.)

### I. Ueber die Ursache der Rippenbildung bei den Staubfiguren von Kundt.

Eine sehr bemerkenswerthe Thatsache ist, dass eine so ausgeprägte regelmässige Erscheinung wie die Rippenbildung bei den Kundt'schen Staubfiguren noch immer ihrer Erklärung harrt. Es werden wohl hier und da allgemeine Ideen angedeutet, wie der Anfang zu der Bildung dieser Rippungen zu denken wäre, z. B. vermöge der unregelmässigen Gestalt und Masse der einzelnen Pulvertheilchen; jedoch ist eine wirkliche Erklärung meines Wissens nur einmal versucht worden von Bourget.[1])

Derselbe sucht diese eigenthümlichen Staubanhäufungen aus dem allgemeinen Integral der Differentialgleichungen des vorliegenden Schwingungsproblemes abzuleiten, indem er ausser dem Grundtone des longitudinalschwingenden Stabes noch die Obertöne desselben in Rechnung zieht. In die Lösung tritt ein das Verhältniss der Schwingungszahl $n$ des erregenden Tones zu der Schwingungszahl $n'$ desjenigen Tones, welcher einer an beiden Enden verschlossenen Luftsäule von der Länge $l'$ der Säule, in welcher die Rippen beobachtet werden, als tiefster Ton eigen ist. Je nach dem Werthe dieses Verhältnisses kann ein bestimmter Oberton des longitudinalschwingenden Stabes eine starke Bewegung in der Luftsäule hervorrufen, welche Bewegung die diesem Obertone angehörige Wellenlänge besitzt. Es theilt sich daher die Luftsäule $l'$ in einzelne Theile, in Hauptknoten, deren Entfernung $\lambda$ dem tiefsten Grundtone des Stabes entspricht, und in kleinere Theile, deren Entfernungen $\lambda'$ dem vorstehend erwähnten vorwaltenden Obertone angehören. Zwischen $\lambda$ und $\lambda'$ herrscht die Beziehung:

$$\lambda' = \frac{\lambda}{\beta},$$

1) Bourget, Mém. de la soc. des sc. phys et nat. de Bordeaux. **9.** p. 329 u. ff. 1873.

worin $\beta$ die Ordnungszahl des entsprechenden Tones ist. $\lambda$ selbst ist $= (n'/n)\, l'$.

Nach dieser Theorie muss also jede Entfernung zwischen zwei Hauptknoten in soviel Rippen getheilt werden, wie der Ordnungszahl des mitklingenden Obertones entspricht. Diese Ordnungszahl hängt von dem Verhältnisse $n'/n$ ab, da dieser Quotient sich annähernd als ein Bruch mit der Ordnungszahl $\beta$ als Nenner darstellen lassen muss.

Gleichfalls von derartigen Erwägungen ausgehend, begann ich, bevor ich Kenntniss von der Bourget'schen Arbeit hatte, das Verhältniss der Entfernung der einzelnen Rippen von einander zu der Länge der erregenden Wellen zu untersuchen.

Das negative Resultat, zu welchem ich in Bezug auf diese Ueberlegungen gekommen bin, ist in Kürze an anderen Orten schon mitgetheilt.[1]) Im Folgenden will ich die Versuche angeben, auf Grund deren ich zu jenem Resultate gekommen bin, und die Beschreibung einiger Erscheinungen anknüpfen, welche für die Frage nach der Entstehung dieser Rippen wichtig zu sein scheinen.

Die bezüglichen Versuche werden durch den Umstand sehr erschwert, dass die Rippenabstände wesentlich von der Stärke der Erregung abhängen. Ich hatte anfangs gehofft, diesem Uebelstande durch die Anwendung von electromagnetisch erregten Stimmgabeln behufs Tonerzeugung begegnen zu können, da bei ihnen die Amplitude der Schwingung festgehalten werden kann. Es stand mir aber nicht die hinreichende Veränderung der Tonhöhe zu Gebote; ich musste daher für diese Frage auf eine solche Art der Tonerzeugung verzichten und griff auf die Kundt'sche Weise der Erregung mittelst longitudinal schwingender Glasstäbe zurück.

Die letzteren wurden nach und nach immer mehr abgeschnitten; eine grosse Zahl von Versuchen stellte ich bei den verschiedensten Höhen des erregenden Tones an. Die störende Abhängigkeit des Rippenabstandes von der Stärke der Tonerregung suchte ich dadurch auszumerzen, dass ich

1) Tagebl. der Naturforschervers. in Strassburg 1885. Verhandl. der phys. Ges. in Berlin 1885. p. 83.

die Messung des Rippenabstandes nur bei der schärfsten Rippenbildung vornahm, wenn dabei der tönende Stab immer in derselben Weise gestrichen wurde. Am vortheilhaftesten für die Ausbildung der Rippen erwies es sich, den tönenden Glasstab mit einem kurzen Ruck zu reiben; das Korkmehl, welches ich zur Bildung der Staubfiguren verwandte, schnellte dann scharf empor. Es ergaben sich bei derselben Tonhöhe in verschiedenen Versuchen recht gut übereinstimmende Werthe.

Der Rippenabstand wurde bei jedem Versuche an allen ausgebildeten Wellenabschnitten gemessen, und zwar bestimmte ich, um eine grössere Genauigkeit zu erhalten, den Abstand von vier möglichst scharf ausgeprägten Rippen und ermittelte daraus den mittleren Rippenabstand. Da aber die Entfernung der einzelnen Rippen innerhalb jedes Wellenabschnittes etwas veränderlich ist, merkte ich ausserdem noch den kleinsten Rippenabstand an. Es sei hierbei erwähnt, dass zwischen den verschiedenen Rippen ein Unterschied in folgender Weise zu machen ist. Stärker ausgeprägte wechseln wenigstens in den meisten Fällen mit schwächer ausgeprägten ab so, dass wenn die schwächeren Rippen mitgezählt werden, der mittlere Rippenabstand etwa die Hälfte von dem ist, welcher erhalten wird, wenn nur die stärkeren Rippen gerechnet werden. Ich habe im Folgenden die kleineren Rippen, sobald dieselben deutlich ausgeprägt waren, stets mitgerechnet.

Von den zahlreichen Beobachtungen gebe ich nur wenige wieder, welche als Maassstab für die erzielte Genauigkeit und Regelmässigkeit dienen sollen. Zunächst möge für eine bestimmte Höhe des erregenden Tones das ganze Beobachtungsmaterial gegeben werden. Die erste Columne $n$ gibt die Ordnungszahl des Wellenabschnittes an, in welchem die Rippenabstände gemessen wurden, und zwar beginnend mit den vom Ende des tönenden Stabes am entferntesten liegenden Wellenabschnitt, der zur Messung geeignet war. Die nächste Spalte, $l$, enthält die Wellenlänge des erregenden Tones, die dritte, $L$, den gemessenen Abstand von vier Rippen, die vierte, $R$, den daraus berechneten Mittelwerth,

die fünfte, $r$, den kleinsten Rippenabstand. Die Längen sind in Millimetern ausgedrückt.

Versuch Nr. 13. 13 Wellenabschnitte mit Rippen waren gebildet; nicht alle Abschnitte konnten zur Messung herangezogen werden, weil in einigen die Rippen nicht scharf waren.

| | $n$ | $l$ | $L$ | $R$ | $r$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 4 | 38,2 | 8,0 | 2,0 | 1,8 |
| | 5 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,8 |
| | 7 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,9 |
| | 9 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,8 |
| | 11 | „ | 7,3 | 1,8 | 1,6 |
| | 12 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,9 |
| | | | Mittel | 1,97 | 1,8 |
| b) | 2 | 38,2 | 8,8 | 2,2 | 1,8 |
| | 4 | „ | 7,5 | 1,9 | 1,8 |
| | 7 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,5 |
| | 8 | „ | 7,0 | 1,8 | 1,5 |
| | 10 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,4 |
| | 11 | „ | 6,9 | 1,7 | 1,4 |
| | 12 | „ | 7,8 | 1,9 | 1,7 |
| | | | Mittel | 1,9 | 1,6 |
| c) | 2 | 38,2 | 8,0 | 2,0 | 1,9 |
| | 4 | „ | 8,8 | 2,2 | 1,9 |
| | 6 | „ | 7,9 | 2,0 | 1,7 |
| | 10 | „ | 7,1 | 1,8 | 1,6 |
| | 11 | „ | 6,5 | 1,6 | 1,5 |
| | | | Mittel | 1,9 | 1,7 |
| d) | 2 | 38,2 | 8,0 | 2,0 | 2,0 |
| | 7 | „ | 8,8 | 2,2 | 2,0 |
| | 8 | „ | 8,2 | 2,1 | 1,8 |
| | 9 | „ | 8,0 | 2,0 | 1,7 |
| | 10 | „ | 7,9 | 2,0 | 1,8 |
| | 11 | „ | 7,6 | 1,9 | 1,5 |
| | | | Mittel | 2,07 | 1,8 |
| | | | Gesammtmittel | 1,97 | 1,72 |

In der Nähe des longitudinal schwingenden Stabes liegen die Rippen im allgemeinen etwas näher zusammen. So habe ich für die vier vorher aufgeführten Versuche noch folgende Zahlen notirt:

| | $n$ | $L$ | $R$ | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| a) | 13 | 7,5 | 1,9 | 1,6 |
| b) | 13 | 6,0 | 1,5 | 1,5 |
| c) | 12 | 5,3 | 1,3 | 1,3 |
| d) | 13 | 6,5 | 1,6 | 1,4 |

Diese erheblich kleineren Zahlen habe ich bei dem Mittel nicht berücksichtigt, weil die Nähe des schwingenden Stabes eine Complicirung bewirken kann.

Die Rippenabstände in den einzelnen Wellenabschnitten verhalten sich in den meisten Fällen so, wie die Versuche c und d zeigen. Von den vom longitudinal schwingenden Stab am weitesten entfernt liegenden Abschnitten an gerechnet, wächst der Rippenabstand zunächst und nimmt dann wieder ab.

In gleicher Weise, wie oben angegeben, sind für jede einzelne Tonhöhe verschiedene Versuchsreihen angestellt und aus denselben die arithmetischen Mittel gezogen.

Im ganzen habe ich von den angestellten Versuchen sechsundvierzig in der Weise wie der oben wiedergegebene Versuch Nr. 13 berechnen können. Dieselben vertheilen sich auf fünf Beobachtungssätze; d. h. es wurden fünfmal die tönenden Stäbe erneuert und jeder dieser Stäbe durch allmähliches Abschneiden auf höhere Töne gebracht.

Da das Gesammtbild aller fünf Beobachtungssätze dasselbe ist, so gebe ich nur für einen Satz die betreffenden Versuche, und zwar gleich die Mittelwerthe wieder.

Zu den vorher angegebenen Spalten füge ich noch drei hinzu, die eine enthält die Verhältnisse $l/R$, die andere das Verhältniss $l/r$; und die letzte $n/n'$ ist das oben angeführte Schwingungszahlenverhältniss. Die Nummer der Versuche steht vorn unter $N$.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $N$ | $l$ | $R$ | $\frac{l}{R}$ | $\frac{l}{r}$ | $r$ | $\frac{n}{n'}$ |
| 33 | 69,3 | 1,85 (1,95—1,8) | 38,0 | 43,4 | 1,6 (1,8—1,5) | $9\frac{1}{2}$ |
| 34 | 67,4 | 1,6 | 42,0 | 48,0 | 1,4 | $11\frac{1}{2}$ |
| 35 | 65,0 | 1,83 (1,98—1,71) | 35,5 | 39,5 | 1,64 (1,76—1,52) | $11\frac{1}{2}$ |
| 36 | 62,0 | 2,05 | 30,2 | 31,6 | 1,96 | $13\frac{1}{2}$ |
| 37 | 61,0 | 1,93 (2,02—1,82) | 31,6 | 34,0 | 1,8 (1,9—1,57) | $7\frac{1}{2}$ |
| 38 | 60,4 | 1,92 (2,09—1,78) | 31,4 | 34,8 | 1,74 (1,88—1,64) | $9\frac{1}{2}$ |
| 39 | 55,4 | 1,74 (1,91—1,56) | 31,8 | 33,8 | 1,64 (1,77—1,52) | $9\frac{1}{2}$ |
| 40 | 53,2 | 1,59 (1,69—1,34) | 33,4 | 37,0 | 1,43 (1,60—1,28) | $9\frac{1}{2}$ |
| 41 | 53,0 | 1,58 (1,68—1,48) | 33,5 | — | — | $13\frac{1}{2}$ |
| 42 | 47,0 | 1,72 (1,82—1,58) | 27,3 | — | — | $13\frac{1}{2}$ |
| 43 | 46,6 | 1,65 | 28,2 | — | — | $17\frac{1}{2}$ |
| 44 | 43,3 | 1,58 (1,63—1,50) | 27,4 | — | — | $17\frac{1}{2}$ |
| 45 | 41,8 | 1,67 (1,71—1,63) | 24,9 | — | — | $17\frac{1}{2}$ |
| 46 | 36,7 | 1,64 (1,67—1,61) | 22,3 | — | — | $19\frac{1}{2}$ |

Die eingeklammerten Zahlen geben die äussersten Zahlenwerthe derjenigen Zahlen, aus welchen die vor der Klammer stehenden Mittel berechnet sind.

Aus den mitgetheilten Zahlen ist zu entnehmen, dass das Verhältniss des Rippenabstandes $\lambda$ zu der Wellenlänge $l$ qualitativ derselbe bleibt, ob nun der Rippenabstand als Mittel aus vier Längen genommen wird, oder ob man den kleinsten Werth eines solchen Rippenabstandes zu Grunde legt.

Mit abnehmender Wellenlänge, also zunehmender Tonhöhe, nehmen fast ausnahmslos auch die Rippenabstände ab,

aber nicht in gleichem Maasse. Der Rippenabstand verringert sich langsamer wie die Wellenlänge $l$. Das zeigt die im ganzen constante Abnahme der Verhältnisse in den Spalten 4 und 5.

Dieser Umstand in Verbindung mit den in der letzten Spalte 7 stehenden Verhältnissen zeigt, dass die Erklärung der Rippen als Bilder der Obertöne des schwingenden Stabes, wie dieselbe von Bourget durchgeführt ist, nicht die richtige sein kann. Denn sonst müsste bei gleichem $n/n'$ die Zahl der Rippen in einem Wellenabschnitt constant sein. Das ist aber nicht der Fall. Thatsächlich ändert sich die Entfernung der Rippen auch nicht wesentlich, wenn die Länge $l'$ der Luftsäule geändert wird, was nach der Bourget'schen Erklärung der Fall sein müsste.

Ferner wird die Bourget'sche Erklärung auch dadurch widerlegt, dass bei der Erregung mittelst einer Stimmgabel, bei welcher von so hohen Obertönen, wie dieselben nach dem Werthe der Verhältnisse $l/R$ wirksam sein müssten, gar nicht die Rede sein kann, sondern bei welcher im wesentlichen nur der Grundton vorhanden ist, die Rippen in grösster Schärfe gleichfalls entstehen. Weiter ist der Abstand der Rippen nicht innerhalb jedes Wellenabschnittes gleich, wie Bourget folgert, sondern derselbe ändert sich in der Weise, dass dort, wo die grösste Bewegung ist, der Abstand grösser wird. Eine einfache Beziehung der Rippen zu dem erregenden Tone ist jedenfalls nicht anzunehmen, es bleibt nur die bestehen, dass mit höher werdendem Tone die Zahl der Rippen abnimmt. Theilweise findet die Abnahme des Rippenabstandes mit zunehmender Tonhöhe ihre Erklärung in der schon öfters erwähnten Veränderlichkeit des Rippenabstandes mit der Stärke der Erregung. Die höheren Töne werden im allgemeinen die schwächeren sein.

Nachdem sich die im Vorigen behandelte Erklärungsart nicht zutreffend erwiesen hat, steht man dieser Erscheinung der Rippenbildung vorläufig rathlos gegenüber. Als eine ähnliche Erscheinung drängen sich die kleinen Sandfurchen am Meeresstrande auf. Ob hier thatsächlich ein Zusammenhang vorhanden ist, darüber kann meines Erachtens zunächst

nur ein ausgedehnteres Versuchsmaterial über das Zustandekommen der Rippungen entscheiden. Einige Beiträge hierzu theile ich in Nachstehendem mit.

Die Entstehung der Rippen ist nicht an das Aufliegen des Pulvers auf der glatten Glasfläche der Versuchsröhre gebunden. Ich habe diese Fläche in der verschiedensten Weise geändert, mit Siegellack u. s. f. überzogen und immer Rippen erhalten. Ferner bilden sich auch Rippen aus, wenn man das Pulver auf Papier legt, das nur in wenigen Punkten auf der Wand des Glasrohres aufliegt. Genauer lässt sich der Vorgang der Rippenausbildung verfolgen, wenn man tiefe und starke Töne continuirlich wirken lässt. Ich benutzte hierzu, wie schon oben angedeutet wurde, eine electromagnetische Stimmgabel von König, an deren einer Zinke ein Kork befestigt war. Diesem Kork gegenüber wurde die Glasröhre aufgestellt, in welcher die Staubanhäufungen beobachtet werden sollten, und zwar war diese Glasröhre an der der Stimmgabel zugekehrten Seite durch eine Gummimembran verschlossen. Der Kork an der Stimmgabelzinke schlug entweder lose gegen diese Membran oder war an dieselbe angekittet.

Wegen der grossen Stärke der Bewegung zeigte sich hier die Rippenbildung ganz ausgezeichnet. Unter günstigen Verhältnissen hob sich das Korkmehl in Querwänden in die Höhe, welche den ganzen Querschnitt einer 4 cm weiten Röhre ausfüllten. Die einzelnen Theilchen sprangen in die Höhe und fielen von den obersten Punkten der Rippe in Bogen nach beiden Seiten ab; der Anblick ist der eines Springbrunnens. Bei grösseren zusammenhängenden Mengen des Pulvers findet dieses Auf- und Niedertanzen nicht statt. Ganz besonders gut bemerkt man das Verhalten solcher Theichen mit grosser Oberfläche, wenn zur Erzeugung der Rippen Kienruss genommen wird. Hier hat man bei grosser Oberfläche doch sehr geringe Massen. Die einzelnen Flocken stellen sich aufrecht so, dass ihre grösste Ausdehnung senkrecht zur Richtung der Welle steht. Sie werden in dieser Stellung in der Schwebe gehalten, brauchen also nicht auf dem Boden aufzuliegen. Eine geringe zitternde Bewegung

auf und nieder ist auch bei ihnen zu bemerken. In dieser aufrechten Lage nehmen die Russtheile auch an der Wanderung der Rippen theil, welche ich gleich noch berühren werde. Es kann diese Stellung der Flocken wohl nur so erklärt werden, dass innerhalb jedes Rippenabstandes Schwingungen erfolgen, und dass durch die infolge der letzteren von beiden Seiten an die Rippe kommenden Verdichtungen die Flocke getragen wird.

Einen sehr eigenthümlichen Anblick gewährt bei der starken electromagnetischen Erregung das Wandern der Rippen nach den Schwingungsbäuchen hin, welches schon von Kundt beobachtet wurde. Ist die Röhre, in welcher die Rippenbildung erfolgt, wesentlich kürzer wie die halbe Wellenlänge des erregenden Tones, so wird das Korkmehl mit grosser Gewalt aus der Röhre herausgeblasen, und zwar bleiben bei dieser Bewegung die Rippungen theilweise bestehen, nur rollen sich dieselben immer mehr auf, sodass bei der Annäherung an das offene Ende der Röhre die schwächeren Rippen mehr und mehr verschwinden, und so der Rippenabstand allmählich zunimmt.

Ist die Länge der Rippenröhre grösser, etwa so, dass die an dem einen Ende offene, an dem anderen Ende durch die Membran verschlossene Röhre auf den Ton der Gabel abgestimmt ist, so wandern die Rippen von der Mitte der Röhre nach beiden Seiten; bei sehr starker Erregung gehen sie auch bei dieser Länge ganz nach dem offenen Ende und werden dort herausgeblasen. Ueberhaupt hängt die Stelle, von welcher aus die Wanderung der Rippen nach entgegengesetzten Seiten erfolgt, ab sowohl von der Länge des Rippenrohres, als auch von der Stärke der Erregung. Bemerkenswerth ist das Verhalten des vorwärts bewegten Korkstaubes (auch Russ), wenn ein grösseres, im Wege liegendes Stück ein Hinderniss bereitet. Dann arbeitet das bewegte Theilchen so lange, bis dass es über das Hinderniss wegsetzt oder letzteres mitreisst.

Da die Rippenwände als solche fortgeschoben werden, so müssen die Schwingungen, welche nach dem Vorigen die Rippen bilden, allmählich auch als Ganzes fortgeschoben werden.

Ein weiterer kleiner Einblick in die Entstehungsart der Rippen bietet sich an den Stellen dar, von welchen aus die Rippenwanderung nach entgegengesetzten Richtungen erfolgt. Die Rippen sind hier nur angedeutet und werden in dem Maasse, wie sie weiter wandern, immer grösser. Zunächst gerathen nur einzelne Theile des Korkpulvers in regelmässiger Aufeinanderfolge in Bewegung. Bei dem Fortschreiten jener hängen sich immer mehr Theilchen an, sodass die Rippe sich gleichsam durch Aufrollen der einzelnen Theile vergrössert. Der erste Anstoss scheint von der Grenzstelle zwischen Korkpulver und Glaswand auszugehen. Ist die Oberfläche des Korkpulvers ausgehöhlt, so entstehen die ersten Anfänge der Rippe immer an der genannten Grenzstelle, von da fallen die Theilchen in schrägen Linien entsprechend der Rippenwanderung nach den tieferen Stellen des Korkpulvers.

Die Wanderung der Rippen hat Dvořák[1]) dadurch zu erklären versucht, dass er in den Knotenpunkten einen Ueberdruck annimmt, welchen er aus der Endlichkeit des Ausschlages der schwingenden Theilchen abzuleiten sucht. Ein an den Wänden entlang gehender Luftstrom soll die durch den Ueberdruck ausgetriebene Luft ersetzen. Zur Prüfung dieser Erklärung stellte ich Versuche über das Vorhandensein eines solches Ueberdruckes an, welche Versuche mich zu den in dem folgenden Abschnitte mitgetheilten Erscheinungen führten. An dieser Stelle will ich nur bemerken, dass ich einen solchen Ueberdruck nicht habe constatiren können. Ich verwandte Manometer in Gestalt von horizontal liegenden Röhren mit einem Flüssigkeitstropfen. Es treten allerdings in manchen Fällen Bewegungen dieses Tropfens ein, aber durchaus nicht immer und nicht immer in dem zu erwartenden Sinne. Die Länge des Manometerrohres, die Weite desselben sind hier von Bedeutung; vor allem wirkt auch die saugende Wirkung der jedenfalls vorhandenen Strömung.

1) Dvořák, Pogg. Ann. **157.** p. 42. 1876.

## II. Ueber eine eigenthümliche Strömungserscheinung bei Schallschwingungen über die sogenannte akustische Anziehung und über das Schallradiometer.

Beim Einschieben der im Vorigen erwähnten Manometerröhre in das Rohr, in welchem die Rippenbildung beobachtet wurde, bemerkte ich jedesmal, dass das Korkpulver von der Oeffnung der ersteren weggeschleudert wurde, als wenn aus der Manometerröhre ein mächtiger Luftstrom herausgeblasen würde. Besonders deutlich tritt diese merkwürdige Erscheinung hervor, wenn die Manometerröhre conisch verläuft. Fig. 1 und 2 sollen ein Bild davon geben. *A* stellt die grössere durch die Membran *B* verschlossene Röhre dar, in welcher das Korkpulver lagert. *M* ist die engere Röhre, aus welcher der Luftstrom herauskommt. Dieser bläst das Korkpulver vor sich, wie in Fig. 1 bei $\alpha$ angedeutet. Hält man die Röhre *M* etwas geneigt gegen das Korkpulver, so wird eine tiefe Rinne in das letztere gerissen, wie Fig. 2 zeigt. Diese Luftströmungen sind identisch mit den von Dvořák gelegentlich seiner Untersuchungen über akustische Anziehung und Abstossung erwähnten.[1]) Mach suchte dieselben zu erklären durch die Annahme, dass in den kleinen trichterförmigen Resonatoren, bei welchen Dvořák beobachachtete, die nach der Spitze des Trichters fortschreitende Welle sich mehr und mehr concentrirt und dabei den Charakter einer Explosionswelle annimmt, welche bei ihrer Fortpflanzung anderen Gesetzen, wie die gewöhnlichen akustischen Wellen, gehorcht.[2])

Die genauere Untersuchung dieser Erscheinung hat mich zu Folgendem geführt.

Die von der Mündung des Rohres *M* ausgehende Bewegung, welche das Korkpulver in der angedeuteten eigenthümlichen Art aufwirbelt, will ich kurz mit „Luftstrom" bezeichnen.

Derselbe erfolgt stets gleichgültig, an welchem Orte der

1) Dvořák, Pogg. Ann. **157**. p. 42. 1876; Wied. Ann. **3**. p. 328. 1878; Wien. Ber. (2) **84**. p. 702. 1881.

2) Dvořák, Wien. Ber. (2) **77**. p. 819. 1879.

tönenden Röhre *A* die Mündung *m* liegt, oder wie diese Mündung zu der Richtung der Verschlussmembran *B* gelegen ist. Während bei der Stellung nach Fig. 1 der Luftstrom nach der Verschlussmembran hingerichtet ist, geht derselbe bei einer Anordnung wie in Fig. 3 in der entgegengesetzten Richtung. Bei einer beiderseits offenen Röhre erfolgt aus beiden Mündungen dieser Luftstrom, so wie es durch Fig. 4 dargestellt wird. Die Röhre *M* kann hierbei sehr klein sein. noch bei Längen von 1 cm wird die Erscheinung beobachtet.

Ist die beiderseits offene Röhre *M* auf der einen Seite konisch, auf der anderen nicht, so ist der an dem konischen Ende auftretende Luftstrom stärker wie der an dem anderen Ende entstandene.

Um den Grund für das Entstehen dieses Luftstromes aufzufinden, suchte ich zu ermitteln, von welchen Bedingungen die Stärke derselben abhängt, und wann die Maximalwirkung eintritt. Von Einfluss ist zunächst natürlich die Stärke des erregenden Tones, und unter sonst gleichbleibenden Umständen die Höhe dieses Tones, ferner die Länge des Rohres *M*, die Weite der Oeffnung *m*, die Weite des Rohres *M*. ferner, wie vorher schon erwähnt, die Art der Aenderung des Durchmessers von *M* in der Nähe der Oeffnung *m*. In geringem Grade hat auch die Lage der Oeffnung *m* zu der Röhre *A* Bedeutung. Den letzteren Punkt habe ich nicht weiter beachtet, weil mir eine Verfolgung desselben nach den im Folgenden mitzutheilenden Resultaten nicht mehr nöthig schien.

Zum Zweck vergleichbarer Resultate muss die Art der Durchmesseränderung des Rohres *M* in der Nähe der Oeffnung *m* dieselbe sein. Ich liess daher die Röhre nicht konisch zugehen, sondern nahm eine cylindrische Röhre und verschloss dieselbe mit verschiedenen, aber gleich starken Platten, welche in der Mitte Oeffnungen von verschiedener Grösse hatten. Zuerst wurden für diese Verschlussplatten Papierscheibchen genommen, in welche die Oeffnung *m* mit einem Glasstäbchen eingebrannt und auf dieselbe Weise allmählich vergrössert wurde. Da aber die Hervorbringung von genau kreisrunden Oeffnungen mit gleichgearteten Rän-

dern hierbei unsicher blieb, so ging ich zu der Benutzung von verschiedenen Messingplättchen von gleicher Stärke mit verschieden grossen Löchern in der Mitte über. Dieselben wurden auf an der Röhre *M* angebrachte Ränder aufgelegt. Etwas Wachs mit einem heissen Messer über die äussersten Kanten der Verschlussplatte gestrichen, sicherte dort den luftdichten Abschluss. Es erwies sich das letztere als unbedingt nöthig.

Um die Länge des Rohres *M* zu ändern, genügte es in vielen Fällen, einen Flüssigkeitstropfen in *M* einzuführen und *M* etwas zu neigen oder durch einen kleinen Gummiballon die Luft hinter diesem Tropfen zu verdichten oder zu verdünnen. In anderen Fällen wurde *M* durch einen Gummischlauch mit einem Flüssigkeitsreservoir verbunden und dann durch Heben und Senken des letzteren die Flüssigkeit in *M* bewegt. Bei weiteren Röhren *M* mussten diese entsprechend gebogen werden. — Es durfte hierbei zum Abschluss von *M* keine stark verdampfende Flüssigkeit gewählt werden, weil durch den Dampf derselben die Dichtigkeit in *M* geändert wird, und diese Aenderung von wesentlichem Einfluss ist. Der Abschluss durch eine verschiebbare Flüssigkeitsoberfläche wurde von mir dem einfacheren Abschluss durch einen beweglichen Stopfen vorgezogen, weil der letztere durch den Beobachter selbst nicht bewegt werden konnte, und weil bei dieser Bewegung die Lage der Röhre *M* leicht etwas geändert wird.

Die Höhe des erregenden Tones wurde durch an die Stimmgabelzinken angeklemmte Messingstücke verändert. Ich benutzte fünf Töne, die ich mit 1, 2, 3, 4, 5 bezeichnen will. Zum Zweck das Verhältniss der Schwingungszahlen auf einfachste Weise zu erhalten, wurde in einem Theil der Versuche ein belasteter Faden an die Gabel angehängt und die Wellenlänge dieses Fadens gemessen. Da aber sowohl Amplitude wie Schwingungsdauer sich bei dem Anhängen ändern, verliess ich diese Methode und zählte die Schwingungszahl direct auf einer berussten rotirenden Trommel. Die Stärke der Erregung der Stimmgabel konnte durch den gut messbaren Ausschlag der Zinken controlirt werden.

Die Membran *B* musste, um gute Resultate zu erhalten, an die eine Zinke angeklebt werden. Ist der Anschlag der Zinken an die Membran nur ein loser, so wird allerdings die Stärke der Stimmgabelschwingung grösser, indessen treten dann die Eigentöne von *A* sehr störend auf.

Behufs Messung der Intensität des Luftstromes wurde ein kleines Anemometer benutzt, bestehend aus einem Scheibchen Papier, das, um eine horizontale Axe drehbar, 1—2 cm vor der Oeffnung *m* aufgestellt war. Ankleben von Siegellack machte dieses Anemometer mehr oder weniger empfindlich. Durch den Ausschlag eines Zeigers wurde die Stärke des Luftstromes bestimmt.

Die Beobachtung geschah nun in der Weise, dass die Verschlussflüssigkeit in *M* allmählich vorgeschoben wurde unter gleichzeitiger Beobachtung des Anemometerausschlages. Die Stelle der Flüssigkeitsoberfläche, bei welcher die stärkste Wirkung erfolgte, markirte ich. Rasch hintereinander wurden mehrere solche Einstellungen gemacht. Die einzelnen Ablesungen differiren nicht mehr wie 5 cm, wenn nicht ganz aussergewöhnlich schlechte Versuchsbedingungen wegen der geringen Stärke des erregenden Tones vorhanden waren.

Die folgende Tabelle enthält die Längen, welche unter verschiedenen Bedingungen dem Rohre *M* gegeben werden mussten, um den stärksten Ausschlag des Anemometers zu erhalten. Die erste Spalte Nr. enthält die Nummerzahl des Versuches in meinem Beobachtungsjournal; die zweite *M* die Weite der Rohre *M*; die dritte *m* den Durchmesser der Oeffnung *m*; die vierte *n* die Ordnungszahl des benutzten Tones; die fünfte *s* die direct bestimmte Schwingungszahl dieses Tones in einer Secunde; die sechste *l* die oben erwähnte Länge von *M*. In der siebenten Spalte finden sich Bemerkungen, ob die Beobachtungen schwer wegen grosser Schwäche des erregenden Tones, oder ob der letztere besonders kräftig war. Dann habe ich hier noch angegeben, wann das oben erwähnte Seil angehängt war, und schliesslich finden sich Angaben über die Temperatur, bei welcher der einzelne Versuch angestellt wurde.

Die Längen sind in Millimetern ausgedrückt.

Von den vielen Versuchen theile ich nur verhältnissmässig wenige mit. Die nicht mitgetheilten enthalten keine Abweichungen gegenüber den im Folgenden aufgeführten.

| Nr. | $M$ | $m$ | $n$ | $s$ | $l$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 154 | 2,6 | 1,2 | 1 | — | 730 | |
| 156 | „ | „ | „ | — | 725 | |
| 153 | „ | 1,9 | „ | — | 680 | schwach |
| 150 | „ | 2,4 | „ | — | 700 | |
| 149 | 3,8 | 0,9 | 1 | — | 773 | |
| 146 | „ | 1,2 | „ | — | 810 | |
| 139 | „ | 1,9 | „ | — | 817 | $t = 17^0$ |
| 142 | „ | 2,4 | „ | — | 846 | sehr kräftig |
| 145 | „ | 3,1 | „ | — | 818 | |
| 70 | 5,0 | 1,2 | 1 | — | 810 | Seil ang. |
| 72 | „ | 1,9 | „ | — | 820 | „ |
| 67 | „ | 2,4 | „ | — | 820 | „ |
| 74 | „ | 3 | „ | — | 825 | „ |
| 76 | „ | 3,6 | „ | — | 820 | „ |
| 129 | 5,6 | 1,2 | 1 | 98,2 | 811 | 14,6° |
| 134 | „ | 1,9 | „ | — | 839 od. 859 | |
| 118 | „ | 2,4 | „ | 98,8 | 849 | 17° |
| 124 | „ | „ | „ | 98,6 | 879 | 17,8° |
| 50 | 5,9 | 1,2 | „ | — | 838 | Seil |
| 57 | „ | 2,2 | „ | — | 835 | „ |
| 62 | „ | 2,4 | „ | — | 838 | „ |
| 48 | „ | 2,7 | „ | — | 860 | „ |
| 54 | „ | 3,6 | „ | — | 862 | „ |
| 77 | 9 | 1,2 | 1 | — | 8:1 | Seil |
| 78 | „ | 2,4 | „ | — | 837 | „ |
| 81 | „ | 3,6 | „ | — | 839 | „ |
| 119 | 5,6 | 2.4 | 2 | 97,6 | 888 | |
| 155 | 2,6 | 1,2 | 3 | — | 790 | |
| 152 | „ | 1,9 | „ | — | 810 | |
| 151 | „ | 2,4 | „ | — | 797 | schwach |
| 148 | 3,8 | 0,9 | 3 | — | 844 | |
| 147 | „ | 1,2 | „ | — | 860 | |
| 139 | „ | 1,9 | „ | — | 909 | 17° |
| 141 | „ | 2,4 | „ | — | 905 | |
| 144 | „ | 3,1 | „ | — | 905 | |
| 128 | 5,6 | 1,2 | 3 | 90,5 | 842 | |
| 133 | „ | 1,9 | „ | — | 925 | |
| 120 | „ | 2,4 | „ | 91,0 | 988 | 17,8° |
| 137 | „ | 3,4 | „ | — | 936 | 15,2 |
| 121 | 5,6 | 2,4 | 4 | 81,4 | 1064 | 17,8° |
| 127 | 5,6 | 1,2 | 5 | 77,9 | 965 | 15,2° |
| 135 | „ | 1,9 | „ | — | 1053 | |
| 122 | „ | 2,4 | „ | 77,9 | 1116 | 17,8 |
| 126 | „ | „ | „ | 78,4 | 1093 | 15,2 |
| 136 | „ | 3,4 | „ | — | 1080 | 15,2 |

Der Grund zu den Regelmässigkeiten, welche die vorstehende Tabelle zeigt, springt sofort ins Auge, wenn man die Länge $l$ mit der Wellenlänge des entsprechenden Tones vergleicht. Die mittlere Temperatur betrug 16°; die Geschwindigkeit des Schalles in freier Luft ist für diese Temperatur 340,9 m, demnach ein Viertel der Wellenlängen $\lambda$ der verschiedenen Töne im Mittel:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{4}\lambda$ | 865 | 873 | 940 | 1047 | 1091 mm. |

Eine Nebeneinanderstellung dieser Zahlen mit den in der vorstehenden Tabelle zeigt, dass $l$ gleich ein Viertel der Wellenlänge des erregenden Tones in der Röhre $M$ ist. Die vorhandenen Abweichungen sind fast ausnahmslos derart, dass die Werthe $l$ kleiner wie die zugehörigen Werthe $\frac{1}{4}\lambda$ sind, und zwar ist die Differenz um so grösser, je enger die Röhre $M$ ist. Dem muss auch so sein, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der engen Röhre kleiner wie die in der freien Luft ist, und zwar um so kleiner, je enger die Röhre $M$. Theilweise werden die Unterschiede auch durch Temperaturungleichheit bedingt, wie einige Zahlen der Tabelle deutlich angeben.

Ferner zeigt sich, dass das Verhältniss der Oeffnung $m$ zu der Weite der Röhre $M$ gleichfalls von Einfluss ist, und zwar stets in dem Sinne, dass zunächst mit wachsender Oeffnung $l$ grösser wird bis zu einem Maximum, von da an mit wachsendem $m$ wieder abnimmt. Der Grund hierzu liegt in dem Umstande, dass die Stärke des Luftstromes von demselben Verhältnisse abhängt. Bei gleichbleibendem $l$ wächst der Ausschlag des Anemometers zunächst mit wachsendem $m$ bis zu einem Maximum und sinkt dann wieder, sodass wenn $m$ gleich der Weite von $M$ wird, nur noch eine geringe Wirkung vorhanden ist. Ich gebe im Folgenden einige Beispiele für die Grösse von $m$, bei welcher unter sonst gleichen Verhältnissen die Maximalwirkung eintritt:

| $M$ | 3,7 | 4 | 5 | 5,5 | 8 | 9 | 10,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | 1 | 1,2 | 1,2—1,7 | 1,7 | 2,2—2,4 | 3,0 | 3,4—3,6 |

Eine einfache Beziehung zwischen diesen Zahlen ist nicht vorhanden. Ich habe es auch hier nicht für nöthig gehalten,

diesen Punkt, bei welchem die Messungen besonders wegen der Veränderlichkeit der Stärke des erregenden Tones schwierig sind, eingehender zu verfolgen, weil auch ohne denselben eine Erklärung der ganzen Erscheinung auf Grund des vorher angegebenen Resultates möglich ist. Zunächst scheint mir aber diese Abhängigkeit der Stärke des Luftstromes von der Grösse der Oeffnung $m$ dafür zu sprechen, dass die zuerst eintretende Zunahme und darauffolgende Abnahme von $l$ mit wachsendem $m$ deshalb geschieht, weil die Intensität der Bewegung innerhalb $M$ mit veränderlichem $m$ sich ändert. Mit wachsender Stärke dieser Bewegung wächst die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und dementsprechend auch die Grösse $l$ als ein Viertel der Wellenlänge des erregenden Tones.

Der Schluss, dass die stärkste Luftströmung eintritt, wenn die Länge von $M$ gleich $^1/_4 \lambda$ ist, wird noch weiter begründet durch die Messungen über $l$, falls $M$ von anderen Gasen wie Luft erfüllt ist. Ich entwickelte z. B. fortwährend während der Beobachtung Wasserstoff in $M$, indem als Verschlussflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure mit Zink genommen wurde; in einem anderen Versuch war $M$ mit Brom und Joddämpfen gefüllt, indem Brom- oder Jodflüssigkeit zum Verschluss gebraucht wurde. In diesen Fällen trat bei der Länge $l$, bei welcher, wenn Luft in $M$ war, der stärkste Luftstrom sich zeigte, fast gar keine Wirkung auf. Um das Maximum zu erzielen, musste bei Wasserstofffüllung $l$ vergrössert, bei Brom- und Jodfüllung dagegen verkürzt werden, entsprechend der geänderten Wellenlänge des erregenden Tones in diesen Gasen.

Wenn nicht, wie in dem Vorigen stets vorausgesetzt wurde, $M$ an dem einen Ende ganz geschlossen, sondern hier offen ist, so muss man dieser Röhre, um die Maximalwirkung zu erzielen, eine Länge gleich der halben Wellenlänge des erregenden Tones geben. Durch Abschneiden der Röhre $M$ habe ich mich hiervon überzeugt.

Auf Grund dieser Beziehungen glaube ich folgende ausreichende Erklärung für die beschriebene Erscheinung geben zu können.

Ich nehme an, $M$ habe die Länge, bei welcher eine

Maximalwirkung des Luftstromes beobachtet wird, also bei geschlossenem *M* gleich einer Viertelwellenlänge des erregenden Tones. Zu irgend einer Zeit möge eine Verdichtung der Schallwelle in *A* an die Oeffnung *m* herankommen. Diese Verdichtung schreitet in *M* vorwärts, wird am Ende von *M* reflectirt, kehrt als Verdichtung wieder zurück und kommt nach der Dauer von einer halben Schwingung bei *m* wieder an. Hier ist nun zu dieser Zeit aussen eine Verdünnung. Infolge dessen strömt die in *M* befindliche Luft aus *m* nach *A* über, breitet sich konisch aus, wie jeder aus einer engen Oeffnung in ein weiteres Gefäss tretende Luftstrom. Das Gleiche gilt für jede in *A* an *m* herankommende Verdichtungsphase. Für eine Verdünnungsphase wird das Umgekehrte stattfinden, dieselbe gibt Anlass zu einem Einströmen der Luft von *A* nach *m*.

Demnach tritt abwechselnd Luft durch die Oeffnung *m* von *M* nach *A* und umgekehrt. Die Wirkungen dieser beiden Luftströmungen auf die in der Nähe von *m* befindliche Luft sind aber nicht gleich. Während der aus *M* nach *A* überströmende Luftstrom sich konisch ausbreitet, da die Lufttheilchen beim Austritt aus *m* eine gewisse Richtung besitzen, werden, wenn in *M* ein Minderdruck vorhanden ist, die Lufttheile aus *A* von allen Seiten zuströmen. Der erste Strom bewirkt in *m* die eigenthümliche Staubaufwirbelung. Da die Verdichtungen sich sehr rasch folgen, so gewinnen wir den Eindruck eines continuirlichen Luftstromes. Thatsächlich ist derselbe auch continuirlich, weil die einzelnen Theilchen, welche aus *M* ausströmen, ihre Bewegungsrichtung einige Zeit lang beibehalten. Das Zuströmen der Luft nach *m* von allen Seiten in *A*, wenn in *M* eine Verdichtung nach der Oeffnung *m* zurückkehrt, sieht man an der Bewegung des seitlich von *M* liegenden Korkstaubes. Ich habe die beobachteten Bewegungen in den Fig. 1 und 2 durch Pfeile angedeutet. Es wird auch allmählich Korkpulver in *M* hineintransportirt trotz des fortwährenden Luftstromes aus *m* heraus. Man kann die behaupteten beiden Luftströmungen auch übersehen, wenn man leicht bewegliche Fähnchen vor *o* aufstellt. Die in der Richtung der Röhre *M* liegenden Fähn-

chen werden von *m* weg bewegt, die seitlich befindlichen nach *m* hingedrängt.

Ist *M* offen, so muss natürlich, damit das Maximum der vorher angegebenen periodischen Ungleichheiten des Druckes auf den beiden Seiten von *m* eintritt, die Länge von *M* gleich der halben Wellenlänge des erregenden Tones sein.

Wird dem geschlossenen *M* eine Länge gleich dieser halben Wellenlänge gegeben, so muss vermöge der in *A* ankommenden Welle und der in *M* reflectirten Welle bei *m* stets Verdichtung auf Verdichtung treffen; d. h. es können sich Luftströmungen, wie die oben beschriebenen, nicht bilden. Der Versuch zeigte auch in diesem Falle kein Aufwirbeln des Korkstaubes. Der wesentlichste Punkt bei der vorher gegebenen Erklärung ist der, das durch die nacheinander erfolgenden Strömungen aus *M* und in *M* hinein, die Luft vor *m* an den einzelnen Stellen nicht in gleicher Weise beeinflusst wird, und dass die gleichzeitig nebeneinander beobachteten Luftströmungen von und nach *m* ihre Ursache in aufeinander folgenden Zuständen haben.

Dieselbe Erklärung, welche ich im Vorigen gegeben habe, gilt auch für das oben schon erwähnte heftige Ausblasen des Korkstaubes aus einer offenen tönenden Röhre, welche an dem einen Ende erregt wird, ebenso für die von Dvořák beschriebenen sogenannten akustischen Anziehungen und Abstossungen an verschiedenen Stellen vor einem Resonator, ferner für die von Dvořák angegebenen Luftströme aus Oeffnungen kleiner Resonatoren. Die von Mach für die letztere Erscheinung gegebene Erklärung, welche eine vollkommene Klarlegung nicht enthält, ist daher nicht nöthig anzunehmen. Die angeführten Beobachtungen Dvořák's finden sich in den oben angezogenen Aufsätzen.

Was das Ausblasen des Korkstaubes aus der auf der einen Seite erregten Resonatorröhre betrifft, so muss hier gegenüber der freien Luft dasselbe eintreten, was in den im Obigen beschriebenen Versuchen bei der Oeffnung *m* geschah. Und daher haben wir auch hier das beobachtete Ausströmen der Luft zu erwarten. In dieser Weise wird sich jeder an

einem Ende offene Resonator verhalten. Aus dessen offenem Ende geht immer ein Luftstrom aus.

Diese Strömung gibt nun weiter die Erklärung für die von Schellbach[1]) beschriebene scheinbare akustische Abstossung und Anziehung. Nach Schellbach und nach den Versuchen von Dvořák[2]) werden vor die Mündung von Resonatoren gestellte Körper scheinbar abgestossen, wenn dieselben weniger dicht wie die im Resonator tönende Luft sind, dagegen angezogen, wenn sie dichter sind. Berücksichtigt man die im Vorigen angegebene und erklärte Erscheinung, dass aus dem offenen Ende einer tönenden Röhre immer ein Luftstrom, welcher sich conisch ausbreitet, in die umgebende Atmosphäre dringt, so liegt die Erklärung für diese sogenannte Abstossung oder Anziehung, wie es mir scheint, auf der Hand. Die weniger dichten Körper werden von diesem Luftstrom wie von einem Winde fortgerissen; bei den dichteren findet in geringem Grade das statt, was eintritt, wenn eine feste Wand vor der Resonatoröffnung steht. Der Luftstrom wird abgelenkt, wie es Fig. 5 andeuten soll. Es tritt dabei eine saugende Wirkung ein wie beim Clement-Desormes'schen Phänomen; daher beobachten wir vermöge des Ueberdruckes auf der rechten Seite des dichteren Körpers *B* eine scheinbare Anziehung des letzteren nach *A* hin.

Nun noch ein Wort über die sogenannten Schallradiometer.

Nach der Beobachtung des Luftstromes, welcher von der Oeffnung *m* auch bei sehr kleinen Längen von *M* noch bemerkbar ist, lag es nahe, die Reactionswirkung dieses Stromes zur Construction eines Radiometers zu benutzen. Ich stellte ein solches her, ehe ich Kenntniss von den Dvořák'schen Radiometern hatte, indem ich kleine Papiercylinder entweder an dem einen Ende geschlossen oder conisch zugehende an den vier Armen eines leicht drehbaren Kreuzes befestigte, wie es die Figuren 6 und 7 zeigen.

1) Schellbach, Pogg. Ann. **140.** p. 325 u. 495. 1870.
2) Dvořák, Wien. Ber. **84.** p. 702. 1881.

Wurden diese Kreuze in eine tönende Luftsäule gebracht, so erfolgte bei dem Kreuze Fig. 6 die Drehung in dem erwarteten Sinne, wie es der Pfeil anzeigt. Bei dem Kreuze Fig. 7 erwartete ich entsprechend dem stärkeren Luftstrome aus der engeren Oeffnung eine Drehung in dem Sinne, dass die engere Oeffnung nach rückwärts gedreht wurde. Indessen tritt im allgemeinen die entgegengesetzte Drehung ein, wie es wieder der Pfeil in Fig. 7 anzeigt. Eine Bemerkung von Hrn. Hagenbach führte mich auf die richtige Deutung dieser Drehungserscheinungen. Diese sich drehenden Kreuze sind nichts anderes, wie kleine Robinson'sche Anemometer, deren Drehungssinn bekanntlich von der Richtung des Windes unabhängig ist. Bringt man daher ein solches Anemometer in eine schwingende Luftsäule, so muss dasselbe sich, vorausgesetzt dass es empfindlich genug ist, fortwährend drehen, da es ja durch die aufeinander folgenden Bewegungen der Luft immer in gleichem Sinne bewegt wird. Dieselbe Erklärung trifft bei den Dvořák'schen Radiometern zu. Es ist gewiss auf den ersten Blick befremdlich, dass die in äusserst rascher Folge wiederkehrenden entgegengesetzten Bewegungen in einer schwingenden Luftsäule ein solches Anemometer in continuirliche Drehung versetzen sollen. Doch wüsste ich keinen Einwand gegen die vorgebrachte Erklärung. Ein weiterer Beweis, dass die gewöhnlich beobachteten Erscheinungen an den Schallradiometern nichts anderes sind, als vorauszusehende Anemometerdrehungen, liegt in folgendem Versuchsergebnisse. Ich erwähnte oben, dass bei dem Drehkreuze Fig. 7 von mir eine Drehung erwartet wurde, welche der beobachteten entgegengesetzt ist. Die Tendenz zu dieser erwarteten Drehung (entgegengesetzt dem gezeichneten Pfeile) ist jedenfalls vorhanden, und wenn wir das Erwartete nicht eintreten sehen, so rührt das davon her, dass die directe Einwirkung der Schallbewegung in *A* dieser erwarteten Bewegung entgegen ist und überwiegt. Diese Einwirkung der Schallbewegung muss nun aber in den Knotenpunkten der Schallschwingung sehr gering sein, weil hier die Luftbewegungen klein sind. Dagegen wird der Luftstrom aus der engeren Oeffnung gerade hier sehr stark,

wegen der grössten Dichteunterschiede, welche hier auftreten. Auf Grund dieser Ueberlegung ist zu erwarten, dass die Drehung des Drehkreuzes Fig. 7 mit Annäherung an die Knotenpunkte immer langsamer wird und schliesslich in die entgegengesetzte Drehung übergeht, welche der genannten Reactionswirkung entspricht. Bei dem daraufhin angestellten Versuche, bei welchem die durch Membran und Stimmgabel in Tönen versetzte Röhre so lang genommen wurde, dass in ihr ein Knotenpunkt entstand, zeigte sich denn auch in der That das vorher angegebene Verhalten des Drehkreuzes Fig. 7.

Ich will noch erwähnen, dass sich jedes leicht bewegliche Papierscheibchen in continuirliche Rotation innerhalb einer tönenden Luftsäule versetzen lässt; nur muss man durch einen äusseren Factor diese Bewegung erst einleiten, z. B. durch die Wirkung des aus der Oeffnung *m* strömenden Luftstromes. Befindet sich das Scheibchen erst in Rotation, so wird diese durch die Bewegungen der schwingenden Luftsäule unterhalten.

Berlin, 9. December 1886.

## III. *Ueber die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes; von W. Wernicke.*

Spiegelnde Flächen durchsichtiger Körper reflectiren natürliches Licht ohne Ausnahme elliptisch, wenn der Einfallswinkel in der Nähe des Polarisationswinkels liegt. Die Theorien des Lichtes haben für diese Erscheinungen bis jetzt keine genügende Erklärung zu finden vermocht; dieser Umstand ist der Grund, welcher besonders in neuester Zeit zu der wiederholt ausgesprochenen Ansicht beigetragen hat, dass jene Polarisationsphänomene für die Folge einer fremdartigen Oberflächenschicht zu halten seien. Nach dieser Anschauung wären freilich die der Theorie erwachsenden Schwierigkeiten

beseitigt, indem die ganze Erscheinung als eine untergeordnete, von zufälligen, nicht zu vermeidenden Uebelständen abhängige aufzufassen wäre: könnte man völlig reine Oberflächen herstellen, so müsste das reflectirte Licht stets — wie es die Theorie verlangt — linear polarisirt sein. Begründet wird diese Meinung mit der schon vom älteren Seebeck vor 56 Jahren gemachten und später mehrfach bestätigten Beobachtung, dass durch Anwendung verschiedener Polirmittel spiegelnde Flächen erhalten werden, welche verschiedene Werthe des Polarisationswinkels liefern. Ob — und in welcher Weise — auch der Winkelbereich des elliptisch reflectirten Lichtes hierdurch geändert wird, darüber scheint nichts bekannt zu sein; wenigstens gehen noch gegenwärtig aus den ersten physikalischen Instituten Arbeiten über Messungen der Phasendifferenzen hervor, in denen die Beschaffenheit der polirten Flächen mit keinem Worte erwähnt wird; die Gegner können die aus jenen Messungen gezogenen Schlüsse mit dem einzigen Satze umwerfen: die ganze beobachtete elliptische Polarisation rührt von dem beim Poliren in die Oberfläche eingeriebenen Polirpulver her.

Zur Entscheidung der Hauptsache ist zunächst die Beantwortung folgender Fragen nothwendig: Wie ändern sich Polarisationswinkel und Winkelbereich der elliptischen Polarisation durch willkürlich hervorgebrachte Aenderungen, namentlich Poliren der Oberfläche? Gibt es Mittel, eine polirte Fläche vollständig zu reinigen, und welches ist das Kennzeichen der vollständigen Entfernung der Verunreinigungen? Lassen sich Spiegel herstellen, bei denen eine Verunreinigung der Oberfläche oder eine schon von Natur vorhandene Verschiedenheit der Oberflächenschicht von den inneren Theilen gar nicht denkbar ist?

Zur Bestimmung des Polarisationswinkels (Haupteinfallswinkels) und der Phasendifferenzen, welche in der Umgebung dieses Winkels das parallel- und senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht durch die Reflexion erfahren, wende ich dieselbe Methode an, durch die ich früher die Phasenänderungen bestimmt habe. Beschrieben ist dieselbe in Wied. Ann. **25.** p. 203—232. 1885. Die Beobachtungen der Pha-

sendifferenzen nach dieser Methode sind bei weitem sicherer, als nach irgend einer der drei älteren Methoden, weil die Ungleichheiten des Glases der Linsen, sowie der langen vom zu untersuchenden Lichte durchlaufenen Luftstrecke nach meiner Methode ohne Einfluss auf die zu messenden Pasendifferenzen sind, während sie dieselben nach jenen Methoden ändern und infolge dessen unbestimmbare Fehler verursachen. Für Körper von kleinem Polarisationsbereich ist sie auch genauer; für Gläser, Flussspath und ähnliche durchsichtige Substanzen kann ich den Haupteinfallswinkel mit Leichtigkeit bis auf eine Minute bestimmen, — eine Genauigkeit, die nach den älteren Compensationsmethoden auch mit Mühe nicht zu erreichen ist.

Von Seiten der Theorie lässt sich jedoch ein Einwurf gegen die strenge Richtigkeit der neuen Methode erheben. Man kann nämlich behaupten, dass die infolge der Brechung des Lichtes an der oberen Grenzfläche der dünnen Schicht mögliche Phasenänderung ausser Acht gelassen ist. Freilich war eine solche auch nach den älteren Methoden trotz aller auf die Messungen verwandten Sorgfalt niemals zu beobachten und ist nur von der Theorie nach Cauchy zur Erklärung der Reflexionserscheinungen angenommen; allein man könnte doch einen merklichen Werth derselben in unserem Falle vermuthen, weil die Interferenz durch unendlich viele Strahlen hervorgebracht wird, von denen ein jeder die fragliche Phasenänderung durch die Brechung erleidet. Wenn dieselbe aber auch für den einzelnen Strahl unendlich klein ist, so wäre doch durch Addition sämmtlicher ein merklicher Werth denkbar. — Um die Sache zu entscheiden, untersuchen wir zunächst die Intensität des von einer dünnen zwischen zwei verschiedenen durchsichtigen Medien befindlichen Schicht reflectirten Lichtes unter den allgemeinsten Voraussetzungen.

Bezeichnen wir die Amplituden und Verzögerungen für die äussere Reflexion mit $(r)$ und $(\Delta)$, für die erste innere mit $r$ und $\Delta$, für die zweite innere mit $\varrho$ und $\Delta_1$, für den Durchgang in der Richtung zur Schicht mit $\mathfrak{d}$ und $D_1$, in der entgegengesetzten mit $\delta$ und $D_2$, so finden wir nach

Vereinigung sämmtlicher Geschwindigkeiten, welche ein Theilchen des ersten Mediums empfängt, für die Intensität des reflectirten Lichtes den Ausdruck:

$$(1) \qquad I = (r^2) + \mathfrak{b}\delta\varrho\,\frac{\mathfrak{b}\delta\varrho - 2r\cos(\eta + \mathfrak{F}) + 2r^2\varrho\,\mathfrak{b}\delta\cos\mathfrak{F}}{1 - 2r\varrho\cos\eta + r^2\varrho^2},$$

worin:

$$(2) \qquad \mathfrak{F} = D_1 + D_2 - (\Delta) - \Delta,$$

$$(3) \qquad \eta = 2\pi\left(\frac{2d\cos\alpha_1}{\lambda_1} + \Delta + \Delta_1\right)$$

gesetzt ist, und $d$ die Dicke der Schicht, $\alpha_1$ und $\lambda_1$ Brechungswinkel und Wellenlänge in derselben bedeuten.

Die Formel (1) ist noch ganz allgemein, indem sie folgende Möglichkeiten zulässt: 1) dass bei dem Vorgange der Reflexion sowohl, wie bei der Brechung — also an der Oberfläche — Licht verloren geht; 2) dass bei der Brechung eine Phasenänderung eintritt; 3) dass unter entsprechenden Einfallswinkeln innere und äussere Reflexion für ein- und denselben Körper verschieden sind.

Da die durch die Brechung hervorgerufenen Phasenänderungen $D_1$ und $D_2$ nur in der Grösse $\mathfrak{F}$ vorkommen, so lehrt die Formel (1), dass die Intensität des reflectirten Lichtes nicht merklich durch dieselben beeinflusst wird, sobald $D_1$ und $D_2$ selbst unmerklich klein sind. Dasselbe gilt in Bezug auf die Möglichkeit (3). Die Messungen von Intensitäten und Phasendifferenzen in verschiedenen Gläsern und Flüssigkeiten haben, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungsmethode, $(r)^2 = r^2$ und $(\Delta) = -\Delta$ ergeben; aus beiden Annahmen folgt $\mathfrak{F} = 0$. Uebrigens gibt unsere Beobachtungsmethode verschiedene Mittel, zu prüfen, ob die in Rede stehenden kleinen Grössen zu vernachlässigen sind. Die Möglichkeit (1) ändert an den Folgerungen nichts, kann daher zugegeben werden oder nicht; da sie im höchsten Maasse unwahrscheinlich ist, lehnen wir sie ab und setzen demgemäss $\mathfrak{b}\delta = 1 - r^2$. Führt man diese Annahmen in den allgemeinen Ausdruck ein und dividirt noch $\Delta_1$ und $\Delta_2$ durch $\lambda_1$, so geht die Formel (1) über in:

$$(4) \qquad I = \frac{(r-\varrho)^2 + 4r\varrho \sin^2 \frac{\pi}{\lambda_1}(2d\cos\alpha_1 + \Delta + \Delta_1)}{(1-r\varrho)^2 + 4r\varrho \sin^2 \frac{\pi}{\lambda_1}(2d\cos\alpha_1 + \Delta + \Delta_1)}.$$

Um die Resultate möglichst einfach zu gestalten, habe ich die Versuche zunächst so angestellt, dass die Medien zu beiden Seiten der dünnen Schicht identisch waren. Dies ist z. B. der Fall, wenn man eine Luftschicht zwischen zwei planparallelen Glasplatten betrachtet; dann ist $r = \varrho$, $\Delta = \Delta_1$, also:

$$(5) \qquad I = \frac{4\varrho^2 \sin^2 \frac{2\pi}{\lambda}(d\cos\alpha + \Delta)}{(1-\varrho^2)^2 + 4\varrho^2 \sin^2 \frac{2\pi}{\lambda}(d\cos\alpha + \Delta)}.$$

Der Ausdruck (5) erhält seinen kleinsten Werth, nämlich Null, wenn:

$$(6) \qquad (d\cos\alpha + \Delta)\frac{2\pi}{\lambda} = q\pi$$

wird, worin $q$ jede ganze Zahl sein kann. Nehmen wir an, dass $\Delta$, $\lambda$ Phasenänderung, bezüglich Wellenlänge des beobachteten Minimums für parallel zur Einfallsebene polarisirtes Licht seien, und bezeichnen die entsprechenden Grössen für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht mit $\Delta'$ und $\lambda'$, so ergibt sich für die Phasendifferenz $\Delta' - \Delta$ der einfache Ausdruck:

$$(7) \qquad \Delta' - \Delta = \frac{q}{2}(\lambda' - \lambda).$$

### Planparallele Glasplatten.

Die Apparate und Messungsmethoden sind in meiner letzten Arbeit[1]) beschrieben. Bemerkt werden mag hier noch, dass die für die Wellenlängen $\lambda$ und $\lambda'$ beobachteten Interferenzminima — unseren Voraussetzungen entsprechend — vollkommen dunkel sind, sodass sie sich beim Polarisationswinkel, bei welchem das senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht so schwach ist, dass man seine Intensität früher für Null annahm, deutlich von der Umgebung abheben. Die Abblendung des von den Rückseiten der Glasplatten

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 25. p. 205 u. ff. 1885.

reflectirten Lichtes ist bei Anwendung von Sonnenlicht leicht durch das angezeigte Mittel[1]) zu bewerkstelligen; bei Benutzung von intensivem künstlichen Lichte wird man, wenn die Strahlen nicht schon vor dem Eintritt in den Collimator nahezu parallel gemacht oder die Platten sehr dick sind, statt der Platten rechtwinklig gleichschenklige Prismen, die mit den Hypotenusenflächen aufeinander gelegt sind, anwenden müssen.

In der folgenden Tab. I stehen in der ersten Columne die Einfallswinkel $\alpha$, welche hier, da die Platten planparallel, direct am Kreise des Spectrometers gemessen wurden, in der zweiten und dritten die am Ocularmikrometer gemessenen $\lambda$ und $\lambda'$; die Zahl in der Klammer bedeutet die Ordnungszahl $q$ des dunklen Interferenzstreifens. Die vierte mit $\delta/\lambda'$ überschriebene Columne enthält die mit Hülfe von Formel (7) aus $q$, $\lambda$, $\lambda'$ berechneten und durch $\lambda'$ gemessenen Phasendifferenzen $\Delta' - \Delta$. Neben diesen sind unter $(\delta/\lambda')$ in der vorletzten Columne die mittelst der Formel:

$$\text{(8)} \qquad \operatorname{tg}\left(\frac{\delta}{\lambda'}\right) 2\pi = \varkappa \operatorname{tg}(\alpha + \alpha'),$$

worin $\alpha$ Einfalls-, $\alpha'$ Brechungswinkel, $\varkappa$ eine Constante, berechneten Werthe der Phasendifferenzen aufgeführt. Zur Berechnung wurde zunächst $\alpha'$ aus $\alpha$ und dem beobachteten Haupteinfallswinkel $A$ durch die Gleichung $\sin\alpha' = \sin\alpha / \operatorname{tg} A$ und dann aus den Zahlen jeder Horizontalreihe der vorigen Columne die Constante $\varkappa$ bestimmt; die Werthe der letzteren stehen in der letzten, mit $\varkappa$ überschriebenen Columne. Der unter derselben aufgeführte Mittelwerth von $\varkappa$ diente alsdann zur Berechnung von $\varkappa \operatorname{tg}(\alpha + \alpha')$ und $(\delta/\lambda')$. Der Werth der Constanten $\varkappa$ lässt mit einem Blicke die Grösse des Winkelbereichs oder die Stärke der elliptischen Polarisation erkennen. Die einfache Formel (8) stellt die Erscheinungen nicht schlechter dar, als die weit complicirteren theoretischen, welche übrigens kaum eine höhere Bedeutung als die von empirischen in Anspruch nehmen dürfen, weil sie weder durch die Principien der Mechanik, noch durch allgemein

1) W. Wernicke, l. c.

zulässige optische Hypothesen auch nur einigermassen genügend begründet sind.

Tabelle I.

| $\alpha$ | $\lambda$ | $\lambda'$ | $\frac{\delta}{\lambda'}$ | $\left(\frac{\delta}{\lambda'}\right)$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 52° —′ | 647 (5) | 651 (5) | 0,032 | 0,052 | — |
| 52 30 | 640 | 645,5 | 0,044 | 0,060 | — |
| 55 — | 604 | 622 | 0,147 | 0,210 | — |
| 55 30 | 594 | 629 | 0,278 | 0,354 | — |
| 55 40 | 494 (6) | 531 (6) | 0,417 | 0,423 | 0,0153 |
| 55 45 | 493 | 534 | 0,461 | 0,460 | 0,0165 |
| 56 — | 490 | 539 | 0,585 | 0,582 | 0,0159 |
| 56 30 | 483 | 552 | 0,759 | 0,755 | 0,0163 |
| 57 — | 477 | 553 | 0,825 | 0,838 | 0,0182 |
| 57 30 | 470 | 551 | 0,882 | — | — |
| 58 — | 465 | 546,5 | 0,896 | 0,908 | 0,0186 |
| 59 — | 450 | 533 | 0,934 | 0,936 | 0,0169 |
| 60 — | 438 | 521 | 0,956 | 0,951 | 0,0147 |
| Hauptwinkel $A = 55°50'$ | | | | Mittel: | 0,0165 |

Die untersuchten Gläser waren durch Zerschneiden ein und derselben planparallelen Platte hergestellt.

An die eine Glasplatte wurde nun eine Fläche angeschliffen und polirt, welche mit der einen Grenzfläche ein Prisma bildete. Der brechende Winkel desselben ergab sich zu 49° 28′ 30″. Aus den Minimalablenkungen für die Fraunhofer'schen Linien *A*, *D*, *F*, *G* bestimmte ich die Brechungsindices *n*. Diese sind gleichzeitig mit den Winkeln, deren Tangenten jene Zahlen sind, in der folgenden Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

| $\lambda$ | $n$ | arc tg $n$ |
|---|---|---|
| *A* | 1,5207 | 56° 40′ |
| *D* | 1,5259 | 56 46 |
| *F* | 1,5327 | 56 53 |
| *G* | 1,5389 | 56 59 |

Der während eines halben Jahres wiederholt gemessene und innerhalb dieser Zeit völlig constant gefundene Haupteinfallswinkel betrug aber nur 55° 50′, war mithin nahezu um einen vollen Grad kleiner, als er dem Brewster'schen Gesetze zufolge hätte sein sollen.

Die Planparallelplatten bestanden aus grünlichem, sehr festem und gar nicht hygroskopischem Glase; sie waren sehr alt, mindestens 30 Jahre, ihre Oberflächen tadellos spiegelnd. Um zu untersuchen, ob die Oberflächenschicht dennoch eine andere optische Beschaffenheit als das Innere habe, polirte ich die beiden Flächen, welche vorher die Grenze der dünnen Luftschicht bildeten, mit einem dunkelvioletten (Oxydul enthaltenden) Eisenoxyd von sehr feiner Zertheilung und Wasser, und zwar, um Druck zu vermeiden, aus freier Hand mit einem um die Spitze des Zeigefingers gespannten Leinwandlappen; jede Platte etwa 10 Minuten lang. Aus dem Gewichtsverlust der Platten sowie einer optischen Prüfung ergab sich, dass durch dieses Poliren von jeder Platte eine Schicht von ungefähr einer ganzen Wellenlänge Dicke fortgenommen war. Die polirten Flächen wurden sorgfältig mit Wasser und Alkohol gewaschen, mit Leinwand abgerieben, von Staubtheilchen befreit und dann in der früher angegebenen Weise aufeinander befestigt.

Die Resultate der Messungen sind in den ersten drei Columnen der folgenden beiden Tabellen (Tab. III und IV) enthalten; die vierte enthält die mittelst der Formel (7) bestimmten Phasendifferenzen $\delta/\lambda'$; dann wurde aus jeder Messung zuerst $\varkappa = \tang(\delta . 360^0)/\tang(\alpha + \alpha')$ und aus dem Mittelwerthe von $\varkappa$ die Grösse $(\delta/\lambda')$ mittelst der Gleichung (8) bestimmt. Tab. III bezieht sich auf die Messungen des Streifens von der Ordnungszahl 7, Tab. IV auf den folgenden.

Tabelle III.

| $\alpha$ | $\lambda$ | $\lambda'$ | $\frac{\delta}{\lambda'}$ | $\left(\frac{\delta}{\lambda'}\right)$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 55° —′ | 560 (7) | 565 (7) | 0,061 | 0,062 | 0,0098 |
| 56 — | 546 | 557 | 0,139 | 0,117 | 0,0117 |
| 56 30 | 539 | 555 | 0,202 | 0,206 | 0,0094 |
| 56 45 | 535 | 556 | 0,269 | 0,301 | 0,0080 |
| 56 55 | 533 | 565 | 0,396 | 0,409 | 0,0086 |
| 57 — | 531 | 569,5 | 0,480 | 0,481 | 0,0093 |
| 57 5 | 531 | 576 | 0,532 | 0,547 | 0,0098 |
| 57 30 | 524 | 588 | 0,772 | 0,775 | 0,0101 |
| 58 — | 517 | 590 | 0,846 | 0,875 | 0,0126 |
| 59 — | 503 | 581,5 | 0,940 | 0,936 | 0,0098 |
| $A = 57^0\ 2'$ | | | | Mittel: | 0,0099 |

Tabelle IV.

| $\alpha$ | $\lambda$ | $\lambda'$ | $\frac{\delta}{\lambda'}$ | $\left(\frac{\delta}{\lambda'}\right)$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 55° —′ | 490 (8) | 494 (8) | 0,066 | 0,070 | 0,0106 |
| 56 — | 477 | 486 | 0,149 | 0,133 | 0,0129 |
| 56 30 | 472 | 487 | 0,244 | 0,228 | 0,0122 |
| 56 45 | 468 | 486 | 0,295 | 0,325 | 0,0094 |
| 56 55 | 466 | 492 | 0,422 | 0,421 | 0,0116 |
| 57 — | 465 | 494 | 0,486 | 0,484 | 0,0118 |
| 57 5 | 464 | 497 | 0,547 | 0,531 | 0,0098 |
| 57 30 | 459 | 506 | 0,744 | 0,753 | 0,0121 |
| 58 — | 452 | 507 | 0,842 | 0,859 | 0,0129 |
| 59 — | 440 | 498,5 | 0,935 | 0,927 | 0,0107 |
| | | | | Mittel: | 0,0114 |

Der Haupteinfallswinkel ist genau 57° 2′ für Licht von der Wellenlänge 570 mmm; vor dem Poliren der Flächen betrug derselbe 55° 50′; er ist also um 1° 12′ grösser geworden und um beinahe 15 Minuten grösser, als er der Theorie zufolge sein sollte. Die Messungen wurden innerhalb drei Wochen oft wiederholt und stets dieselben Werthe gefunden.

Der Bereich der elliptischen Polarisation dagegen, welcher durch die Grösse von $\varkappa$ bestimmt wird, hat sich merklich, nämlich von 0,0165 bis auf 0,0106 verringert.

Die beiden Glasplatten wurden jetzt mit einem anderen Polirmittel behandelt, das aus Kieselsäure, gemischt mit wenig Eisenoxyd, bestand. Die kurz darauf angestellte Messung lieferte für den Haupteinfallswinkel den Werth $A = 56° 53'$ für Licht von der Wellenlänge $(E - F)$, der nur drei Minuten grösser als der Arc. tg. des Brechungsindex. Es scheint hiernach, dass ein Polirmittel, welches denselben Brechungsindex hat, wie der polirte Körper, die Oberfläche in Bezug auf den Polarisationswinkel (Haupteinfallswinkel) nicht merklich verändert.

Hierauf polirte ich die Gläser mit einem reinen, durch Glühen von oxalsaurem Eisen hergestellten, rothen Eisenoxyd. Der Haupteinfallswinkel war jetzt 57° 1′, also nur eine Minute kleiner, als er nach dem Behandeln der Flächen mit dem dunkelvioletten Oxyd erhalten wurde.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass die elliptische Polarisation durch das Polirmittel beeinflusst wird, und zwar in der Art, dass der Polarisationswinkel mit dem Brechungsindex des Polirmittels wächst. Die Resultate der Versuche weisen darauf hin, dass die Oberfläche des polirten Glases etwas von dem Polirpulver zurückhält, dass sich durch Waschen mit Flüssigkeiten und Abreiben mit Leinwand und Leder nicht entfernen lässt. Dass mit dem Mikroskop nichts entdeckt werden kann, ist kein Beweis für das Nichtvorhandensein; denn selbst Eisenoxyd von dunkler Färbung ist noch ein sehr durchsichtiger Körper, welcher in Schichten von einer Viertelwellenlänge Dicke farblos erscheint.

Die Wirkung des Polirens ist offenbar die einer äusserst feinen Feile — so fein, dass die Feilstriche nicht mehr mit dem Mikroskope deutlich sichtbar sind, also jedenfalls eine geringere Breite und Tiefe als eine halbe Lichtwellenlänge haben. Die feinen Furchen werden mit dem Pulver angefüllt, das eine Mischung des Polirmittels mit den abgeriebenen Glastheilchen ist. Der hohe Grad der Zertheilung desselben geht schon daraus hervor, dass die Glasflächen während der Operation des Polirens spiegelnd blieben. Da der Brechungsindex des Eisenoxyds den des Glases übertrifft, so ist die Oberflächenschicht ein wenig optisch dichter als das Innere, der Polarisationswinkel also grösser. Feines Glaspulver nimmt aber im Laufe der Zeit Wasser aus der Luft auf, welches den Brechungsindex erheblich herabdrückt; daher erklärt sich die Abnahme des Brechungsindex der Oberflächenschicht oder des Polarisationswinkels, welche man an fast allen polirten Glasflächen nach sehr langen Zeiträumen beobachtet.

### Nachweis und Beseitigung der Oberflächenschicht von Glas- und Metallplatten.

Das Vorhandensein der durch Schleifen und Poliren entstandenen Oberflächenschicht lässt sich am leichtesten bei den Metallen direct vor Augen führen. Giesst man auf einen durch die genannten Operationen hergestellten Metallspiegel — welcher vorher auf das sorgfältigste mit Säuren,

Alkalien, Alkohol, Wasser u. s. w. gereinigt sein kann — eine Auflösung von reiner Gelatine und reisst die aufgegossene Schicht nach dem Trocknen ab, so ist die Metallseite der Gelatineplatte mit einer glänzenden, einem dünnen durchsichtigen Metallspiegel ähnlichen Schicht bedeckt. Nach längerem Poliren von weichen Metallen, z. B. Platin, kann die Dicke der abgerissenen Oberflächenschicht stellenweise bis zur Undurchsichtigkeit gehen. Durch Wiederholung des Versuchs lässt sich von der gereinigten Spiegelfläche nichts mehr herunterbringen: die abgerissene Gelatineplatte hat jetzt an der Metallseite dieselbe Beschaffenheit wie an der Luftseite. Durch dies Verfahren sollten alle durch Schleifen und Poliren hergestellten Metallspiegel von der Oberflächenschicht befreit werden, bevor man sie zur Bestimmung von Reflexionsconstanten verwendet.

Die Befreiung polirter Glasflächen von der Oberflächenschicht gelingt nicht in derselben Weise: die Gelatineschicht, selbst wenn sie sehr dünn ist, lässt sich nicht von der Glasplatte trennen, ohne dass Stücke der letzteren mit herausgerissen werden. Erklären könnte man diese Erscheinung durch die Annahme, dass die Adhäsion der Oberflächenschicht am Glase stärker ist als die Cohäsion desselben; in diesem Fälle müsste man auf eine Entfernung der Oberflächenschicht überhaupt verzichten. Denkbar aber ist es auch, namentlich in Rücksicht auf die oben ausgesprochene Ansicht von der Beschaffenheit der polirten Flächen, dass die Adhäsion der Gelatine am Glase die Cohäsion des letzteren weit übertrifft. Ist diese Annahme die richtige, so könnte wohl, wenn man durch geeignete Mittel die Adhäsionskraft der Gelatine allmählich verringerte, ein Zeitpunkt eintreten, wo das Polirpulver nebst den abgeschliffenen Theilchen aus den feinen Furchen sich herausheben liesse, ohne dass gleichzeitig die Glasmasse selbst zerrissen würde. Durch grössere oder geringere Beimengung von Rohrzucker kann man aber die zusammenziehende Kraft der Gelatine zugleich mit ihrer Adhäsion in willkürlicher Weise herabmindern.

Von diesem Gedanken geleitet, goss ich auf die zuletzt mit rothem Eisenoxyd polirten Plangläser, deren Polarisa-

tionswinkel 57° 1′ betrug, eine warme Lösung von Gelatine und Rohrzucker in Wasser, das vorher mit einer Spur von Methylsalicylat, gelöst in Alkohol, versetzt war. Nach mehreren Tagen wurde die hartgummiartige Schicht abgezogen, die Glasplatten mit den gereinigten Flächen aufeinander befestigt und im Polarisationsspectrometer untersucht.

Die folgende Tabelle V, welche genau wie die vorigen eingerichtet ist, gibt die Resultate der Messungen.

Tabelle V.

| $\alpha$ | $\lambda$ | $\lambda'$ | $\frac{\delta}{\lambda}$ | $\left(\frac{\delta}{\lambda'}\right)$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 52° —′ | 553 (6) | 557 (6) | 0,042 | 0,42 | 0,0163 |
| 52 30 | 546 | 551 | 0,048 | 0,047 | 0,0166 |
| 53 — | 540 | 545 | 0,054 | 0,053 | 0,0165 |
| 53 30 | 534 | 539 | 0,060 | 0,061 | 0,0160 |
| 54 — | 527,5 | 533,5 | 0,068 | 0,071 | 0,0154 |
| 54 30 | 521 | 528 | 0,080 | 0,087 | 0,0150 |
| 55 — | 515 | 524 | 0,103 | 0,109 | 0,0153 |
| 55 30 | 508 | 522 | 0,157 | 0,148 | 0,0176 |
| 56 — | 502 | 522 | 0,228 | 0,215 | 0,0178 |
| 56 30 | 495 | 527,5 | 0,375 | 0,357 | 0,0189 |
| 56 45 | 492,5 | 534 | 0,467 | 0,466 | 0,0168 |
| 56 50 | 588 (5) | 537 (6) | 0,512 | 0,493 | 0,0188 |
| 57 — | 585,4 | 542 | 0,598 | 0,587 | 0,0145 |
| 57 30 | 577,6 | 551 | 0,754 | 0,756 | 0,0165 |
| 58 — | 569,6 | 552 | 0,837 | 0,839 | 0,0159 |
| 58 30 | 561,6 | 548 | 0,876 | 0,882 | 0,0171 |
| 59 — | 553,6 | 544 | 0,906 | 0,907 | 0,0165 |
| 59 30 | 545,5 | 538 | 0,930 | 0,924 | 0,0149 |
| 60 — | 537 | 531 | 0,943 | 0,935 | 0,0144 |
| 61 — | 521 | 516,5 | 0,957 | 0,951 | 0,0141 |
| $A_{\lambda=590}$ = 56° 46′ | | | | Mittel: | 0,01625 |
| $A_E$ = 56° 49′ | | | | | |

Die Haupteinfallswinkel für die Linien *D* und *E* stimmen genau mit den Winkeln überein, deren Tangenten die Brechungsexponenten dieser Linien sind (vgl. Tab. II).

Die Ellipticitätsconstante $\varkappa$ ist nach der Reinigung der Oberflächen grösser geworden, als sie vorher war.

Die Planplatten wurden nun mit Gelatine behandelt, welche weniger Zucker als die vorige enthielt, also stärkere Adhäsion am Glase hatte; nach dem Trocknen liess sich die Gelatineschicht noch vollständig, obwohl mit Mühe, von der Glasfläche abziehen. Die darauf folgende Untersuchung

ergab keine merkliche Aenderung, weder des Polarisationswinkels noch der Constante $\varkappa$.

Eine dritte Behandlung mit einer Gelatinelösung, die noch weniger Zucker enthielt, lieferte durchaus dieselben Ergebnisse für den Haupteinfallswinkel und den Polarisationsbereich; von keiner dieser Grössen konnte eine Aenderung nachgewiesen werden.

Weiter liess sich die Verstärkung der Gelatine nicht treiben, da schon beim Abziehen der letzten Gelatineschichten stellenweis Glastheile der Platten mit herausgerissen waren.

Ausser den im Vorigen beschriebenen planparallelen Platten habe ich eine ganze Anzahl von Plan- und Spiegelgläsern nach derselben Methode untersucht und immer dieselben Resultate erhalten. Ursprünglich zeigten die Gläser einen Polarisationswinkel, kleiner als den Ang. tang. des Brechungsindex; nach dem Poliren mit rothem Eisenoxyd wurde derselbe grösser als der normale, und nach der Behandlung der polirten Flächen mit einer in der beschriebenen Weise bereiteten Lösung von Gelatine und Zucker ohne Ausnahme gleich dem normalen. Durch wiederholte Behandlung, selbst mit kräftigerer Gelatine, liess sich weder der Haupteinfallswinkel noch die Ellipticitätsconstante noch merklich ändern.

Aus allen diesen Versuchen ist zu schliessen, dass die Oberfläche des polirten Glases durch das Gelatineverfahren vollständig von der fremdartigen Oberflächenschicht befreit wurde, und kein Rest derselben zurückgeblieben ist.

Die Oberflächenschichten, welche sich auf Glasflächen im Laufe sehr langer Zeiträume infolge atmosphärischer Einflüsse, namentlich des Wasserdampfes der Luft, bilden, und welche stets eine Verkleinerung des Haupteinfallswinkels bewirken, lassen sich nicht immer durch directe Anwendung des Gelatineverfahrens vollständig beseitigen; der Polarisationswinkel bleibt häufig etwas kleiner als der Angulus tangens des Brechungsindex. Ohne Zweifel hat sich in diesen Fällen die Hydratation des eingeriebenen Glaspulvers im Laufe der Jahre auf die angrenzenden Glastheile ausgedehnt. Behufs optischer Untersuchung von Glasflächen wird es da-

her zweckmässig sein, dieselben von neuem zu poliren, bevor man sie der Behandlung mit Gelatine unterwirft.

### Hygroskopische Oberflächenschichten.

Manche Gläser haben die Eigenschaft, dass ihr Haupteinfallswinkel vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängt, und zwar in der Weise, dass er bei der gleichen Temperatur kleiner wird, wenn der Wassergehalt der Luft zunimmt, und wieder wächst, wenn derselbe abnimmt. — Die beiden in Bezug auf Ebenheit und Flächenparallelismus vorzüglich gearbeiteten Deckplatten eines Steinheil'schen Hohlprismas hatten diese Eigenschaft in hohem Maasse; innerhalb einiger Tage schwankte der Hauptwinkel zwischen 56° 7′ und 55° 54′. Um festzustellen, ob nicht etwa diese grossen Unterschiede in der Ungenauigkeit der Messungen wenigstens theilweise ihren Grund hätten, stellte ich das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres in die Mitte des dunklen Streifens ein, dessen Lage im Spectrum bei senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichte den Haupteinfallswinkel zu 55° 59′ angab. Allmählich rückte der Streifen bei völliger Constanz der Richtung des einfallenden Lichtes vom Fadenkreuz fort und zeigte nach einer halben Stunde eine Verkleinerung des Winkels von 5 Minuten an. Selbstverständlich hat man bei derartigen Versuchen darauf zu achten, dass die Temperatur constant bleibt; sonst könnte das Fortrücken des Streifens die Folge des Dünnerwerdens der Luftschicht zwischen den beiden Platten sein. Indessen ist eine solche Vorsicht nicht nöthig, wenn man statt der Luftschicht die dünne Schicht eines festen Körpers zur Untersuchung verwendet, welche bei geringen Temperaturänderungen ihre Dicke nicht merklich ändert.

Die periodischen, vom Wechsel des Wassergehaltes der Luft abhängigen Variationen des Polarisationswinkels sind also anderer Natur als die im Laufe der Jahre immer eintretende allmähliche Abnahme des Winkels infolge der Hydratation der Oberflächenschicht. Die letztere war an allen geschliffenen und polirten Glasplatten wahrzunehmen, die erstere nicht. Ob die Ursache der Veränderlichkeit die

durch die mechanische Bearbeitung hervorgebrachte Oberflächenschicht ist, oder ob sie in der Zusammensetzung des weichen Glases, vielleicht eines grossen Alkaligehaltes desselben, liegt, ist für unseren nächsten Zweck nicht von Bedeutung. Jedenfalls gibt es Substanzen, welche von Natur schon ihren Polarisationswinkel mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft ändern, obwohl sie anscheinend ganz trocken bleiben. In hervorragendem Maasse hat diese Eigenschaft die Gelatine. Dünne Schichten erhält man leicht dadurch, dass man eine verdünnte und filtrirte Lösung auf eine 1—2 qdm grosse Glasplatte giesst, durch Neigen und Drehen der Platte die Flüssigkeit gleichmässig über dieselbe vertheilt, das Ueberschüssige an einer Ecke ablaufen und dann trocknen lässt. War die Gelatinelösung rein, so hält sich die dünne Schicht Jahre lang unverändert.

An einer Stelle, welche Matt-Graugrün fünfter Ordnung zeigte, wurde ein 2 qcm grosses Stück aus der Glasplatte herausgeschnitten und die ganz gleichmässig gefärbte Schicht untersucht.

Für parallel zur Einfallsebene polarisirtes Licht waren die Interferenzstreifen kaum sichtbar, dagegen für senkrecht polarisirtes — worauf es gerade ankommt — sehr deutlich. Der Haupteinfallswinkel nahm ab und zu, je nachdem der Feuchtigkeitsgehalt der Luft geringer oder grösser wurde, und zwar sehr schnell. Der Winkel schwankte im ganzen zwischen $55^0\,50'$ und $56^0\,50'$ für die Linie *D*. Wurde das Fadenkreuz auf die Mitte des dunklen Streifens eingestellt, dessen Lage dem Haupteinfallswinkel entsprach, so rückte der Streifen während einer halben Stunde zuweilen um eine Strecke fort, welche einer Veränderung des Winkels um mehr als einen halben Grad entsprach.

Die Brechungsindices des Glases, auf welchem die Gelatineschicht sich befand, wurden durch die Minimalablenkungen eines an der Kante angeschliffenen Prismas von $42^0\,26'$ brechendem Winkel bestimmt; die der Gelatine ebenfalls durch prismatische Ablenkung eines kleinen Gelatineprismas von $15^0\,59'\,40''$. Die gefundenen Zahlen sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt, welche gleich-

zeitig die Arc. tang. für die Brechungsindices der Gelatine enthält.

Tabelle VI.

| $\lambda$ | $n$ (Glas) | $\nu$ (Gelatine) | Arc tg $\nu$ |
|---|---|---|---|
| $A$ | — | 1,5296 | 56° 49,5′ |
| $D$ | 1,5188 | 1,5354 | 56 55,5 |
| $F$ | 1,5226 | 1,5440 | 57 4 |
| $G$ | 1,5284 | 1,5521 | 57 12,5 |

Alle beobachteten Polarisationswinkel waren also kleiner als die Tangente des Brechungsindex; dem kleinsten beobachteten Werthe (55° 50′) entspricht ein Brechungsindex 1,4733; der grösste, bei trockner Luft beobachtete, aber kommt dem Arc. tang. des Brechungsindex sehr nahe.

Aehnliche Schwankungen zeigte der Werth der Ellipticitätsconstante $\varkappa$. Trotz der Unsicherheit der Messungen liess sich doch so viel feststellen, dass ihr Werth mit der Entfernung des Haupteinfallswinkels vom normalen Werthe etwas grösser wurde. Dies Verhalten ist gerade entgegengesetzt der Abnahme von $\varkappa$, welche im analogen Falle die durch Poliren erhaltenen Oberflächenschichten zeigen.

---

Handelt es sich nur darum, zu beweisen, dass die elliptische Polarisation von Körpern mit geringem Absorptionsvermögen — so gering, dass die Erscheinung keine Erklärung durch die Absorption, wie bei den Metallen, findet — auch bei Abwesenheit irgend einer künstlich erzeugten oder natürlichen Oberflächenschicht in hervorragendem Maasse auftritt, so können auch die durch Electrolyse darstellbaren Sauerstoffverbindungen der Metalle hierzu vortrefflich dienen. Werden dieselben in festen Schichten auf Platin so hergestellt, wie ich dies früher gelehrt habe, so zeigt die spectroskopische Untersuchung einer dünnen Luftschicht zwischen der Substanz und einer planparallelen Glasplatte keine der im vorigen Capitel beschriebenen Schwankungen der Phasendifferenzen. — Dies ist das sicherste Zeichen, dass jene Körper in cohärenter Schicht nicht hygroskopisch sind. Aber auch eine ander-

weitige Verschiedenheit der Oberfläche von dem Innern ist gar nicht denkbar, wofern die Stromstärke constant erhalten wurde und die Zusammensetzung der Lösungen während der Bildung des Körpers nicht allzu grosse Aenderung erfahren hat — zwei Bedingungen, die leicht zu erfüllen sind.

Einige Messungen, welche ich an derartigen Luftschichten in neuerer Zeit ausführte, bestätigen durchaus die in meiner letzten Arbeit mitgetheilten, auf anderen Wegen gefundenen Zahlen für die hervorragende elliptische Polarisation jener Körper.

Die im Vorigen mitgetheilten Resultate enthalten eine Anzahl von Thatsachen, deren Kenntniss für die Untersuchung der elliptischen Polarisation nothwendig ist, sofern dieselbe zur Erforschung ihrer Ursache und zum Aufstellen von Gesetzen dienen soll. Zum Schluss hebe ich diejenigen hervor, welche sich auf die Beantwortung der eingangs gestellten Fragen beziehen:

1. Der Haupteinfallswinkel und die Grösse des Polarisationsbereiches werden an polirten Flächen stets, an natürlichen häufig durch eine fremdartige Oberflächenschicht beeinflusst.

2. Das Vorhandensein einer Oberflächenschicht wird dadurch angezeigt, dass der Haupteinfallswinkel vom Arc. tang. des Brechungsindex verschieden ist.

3. Die durch Schleifen und Poliren entstandene Oberflächenschicht lässt sich mittelst des oben beschriebenen Gelatineverfahrens beseitigen, wenn die Substanz nicht hygroskopisch ist. Das Kriterium der vollständigen Entfernung ist die völlige Uebereinstimmung des Brechungsindex mit der Tangente des Haupteinfallswinkels.

4. Die elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper, welche zwar durch das Vorhandensein einer Oberflächenschicht modificirt, aber nicht erklärt werden kann.

Berlin, Nov. 1886.

## IV. *Zu den Eigenschaften und der Herstellung dünner, durchsichtiger Metallschichten; von W. Wernicke.*

Ein Verfahren, edle und unedle Metalle auf Glas in durchsichtigen spiegelnden Schichten zu erhalten, wurde vor 10 Jahren in englischen und amerikanischen Zeitschriften sehr empfohlen; dasselbe beruht auf der schon lange vorher bekannten Erfahrung, dass durch starke Inductionsströme in Geissler'schen Röhren das Metall der Kathode zerstäubt wird, und der Metallstaub zum Theil an das Glas sich ansetzt. In neuester Zeit ist dies Verfahren eingehend von den Hrn. A. Kundt[1]) und B. Dessau[2]) im Strassburger Laboratorium geprüft worden. Der erstere fand, dass die genannten Metallniederschläge an verschiedenen Stellen ungleiche Dicke haben und doppelbrechend sind, und zwar so stark, dass die beiden Brechungsexponenten eine Differenz grösser als 0,5 zeigen, und die Doppelbrechung schon bei der Reflexion des Lichtes zu Tage tritt. Noch merkwürdiger sind die in dem zweiten Aufsatze beschriebenen Wahrnehmungen: „Das Metall haftet nicht fest auf dem Glase, sondern ist leicht fortzuwischen; nur Eisen haftet fest und ist den atmosphärischen Einflüssen gegenüber widerstandsfähig, wogegen die edlen Metalle sehr rasch dem Verderben ausgesetzt sind. An den dünneren Stellen zeigen Silber und Gold farbige Ringe, welche den Newton'schen ähneln, und von der Metallseite mit einem Nicol unter grossem Einfallswinkel intensiv farbige Ringe.“ Diese letzteren hält der Hr. Verf. für die eigentlichen Newton'schen und schliesst duraus auf normale Dispersion des Lichtes im Silber.

In einer früheren Mittheilung[3]) habe ich mit Hülfe einer für diese Zwecke erdachten photometrischen Methode nachgewiesen, dass die Dispersion des Lichtes in Silber, das alle Eigenschaften des festen regulinischen Metalls hat, anomal

1) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.

2) B. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.

3) W. Wernicke, Monatsber. d. Berl. Acad. 1874. p. 728. Pogg. Ann. **155.** p. 87.

ist. Um das Resultat aus den Messungen abzuleiten, legte ich der Rechnung das gewöhnliche Brechungsgesetz zu Grunde, weil eine Abweichung von demselben durch directe Beobachtungen nicht erwiesen werden konnte. Da man aber unter Voraussetzung des Sinusgesetzes die Beobachtungen über das von den Metallen reflectirte Licht nicht zu erklären vermag, sondern hierzu eines allgemeineren Brechungsgesetzes bedarf, so haben später F. Eisenlohr[1]) und W. Voigt[2]) meine Messungen auch unter dieser Annahme berechnet und bewiesen, dass aus denselben in gleicher Weise anomale Dispersion folgt.

Auch wenn man voraussetzt, dass die vom Hrn. Verf. beobachteten Ringe Newton'sche, d. h. durch Interferenz des an den beiden Grenzflächen reflectirten Lichtes hervorgebrachte gewesen sind, so ist sein Schluss, dass unter den gemachten Voraussetzungen normale Dispersion folgt, nicht richtig, weil er die Phasenänderungen bei der Brechung des Lichtes aus Luft in Silber und Silber in Luft ganz ausser Acht gelassen hat. Diese Grössen sind zwar für durchsichtige Substanzen verschwindend klein, haben aber für Metalle und besonders für Silber erhebliche Werthe. Die Grösse derselben für die verschiedenen Farben des Spectrums ist bis jetzt durch Beobachtungen auch nicht annähernd festgestellt und kann nur unter Zugrundelegung der Theorie geschlossen werden. Nach dieser sind aber Newton'sche Ringe im Silber überhaupt nicht möglich. Der Gegensatz[3]) zwischen meinen Resultaten und denen der Hrn. Verf. besteht also zunächst darin, dass aus meiner Methode ein bestimmtes Ergebniss folgt, während die Strassburger Gelehrten aus ihren Ringen — auch wenn dieselben Newton'sche wären — über die Brechung und Dispersion des Lichtes im Metall überhaupt nichts schliessen können. — Indess hat die Frage, wie aus Newton'schen Ringen im Silber Schlüsse auf Brechung und Dispersion zu ziehen sind,

1) F. Eisenlohr, Wied. Ann. 1. p. 199. 1877.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 104. 1884.
3) a. a. O. p. 367.

so lange keine Bedeutung, als nicht vorher die Existenzfrage solcher Ringe entschieden ist.

Die Beobachtung von zwei Ringen in dünnen Silberschichten, welche im reflectirten Lichte heller und im durchgehenden dunkler als die benachbarten Stellen erschienen und für Newton'sche gehalten wurden, ist nicht neu und schon vor 20 Jahren von Quincke[1]) beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Diese Zeichnungen[2]) entsprechen meinen Beobachtungen zufolge genau der Wirklichkeit: wendet man Glasstäbe oder Linsen von starker Krümmung zur Erzeugung der Silberschicht an, so erhält man immer ebenso deutliche Streifen oder Ringe, wie sie jene Zeichnungen darstellen. Verwandelt man aber das Silber in Jodsilber, so zeigt die Interferenzfarbe der Stellen, an denen sich die im durchgehenden Lichte dunkler erscheinenden Silberringe befanden, eine grössere Dicke des Metalls an als an den benachbarten Stellen. Hieraus folgt schon, dass die Ringe keine Newton'schen sind, sondern eine dickere Silberschicht bilden, welche im durchgehenden Lichte dunkler und im reflectirten heller erscheint als eine dünnere Schicht. Ist der Krümmungsradius der zur Erzeugung der Silberschicht benutzten Linse gross, etwa 1 dm, so sind die Ringe sehr undeutlich, und nach der Verwandlung des Silbers in Jodsilber tritt die Anomalie in der Reihenfolge der Interferenzfarben nicht deutlich hervor. In diesen Fällen habe ich auch wiederholt bemerkt, dass durch starkes Reiben der Silberschicht mit Leinwand oder Leder das Metall an den Stellen, wo sich die Zwischenräume der (im durchgehenden Licht dunkeln) Ringe befinden, sich leicht abreiben lässt, während die Ringe am Glase haften bleiben. Dies ist ein Zeichen, dass die Silberschicht nicht homogen ist; das abgeriebene Metall enthält körniges Silber, welches sich vorzugsweise im Innern der Silberlösung, wo keine Attraction der Glasflächen wirkt, gebildet und dem Spiegelsilber beigemengt hatte.

Was die Beschaffenheit der durch Zerstäubung der Elec-

1) Quincke, Pogg. Ann. 120. p. 181. 1863.

2) a. a. O. Fig. 5 u. 6. Taf. III.

troden gebildeten Metallschichten betrifft, so ist der Beschreibung derselben zufolge die natürlichste Annahme, dass sie aus gröberen Theilchen — aus Metallstaub — bestehen; die Ringe sind dann nicht durch Interferenz des von den Grenzflächen reflectirten Lichtes, sondern durch Beugung in den Zwischenräumen der Theilchen entstanden, also ein Analogon zu den bekannten Staubringen. In Silberschichten von der Cohäsion des regulinischen Metalls konnte ich niemals Newton'sche Ringe beobachten, obwohl ich — wegen der Wichtigkeit der Erscheinung für die Theorie — oft danach gesucht habe. Der Nachweis der Existenz von wirklichen Newton'schen Ringen im Silber macht nämlich alle gegenwärtigen Theorien der Metallreflexion zu nichte, weil aus jeder nothwendig folgt, dass Newton'sche Ringe im Silber durchaus unmöglich sind.

Auch von den anderen sonderbaren Erscheinungen, welche die Hrn. Verf. an ihren Präparaten bemerkt haben, beobachtet man an regulinischen Metallschichten keine Spur. Fast jede einzelne jener Erscheinungen deutet darauf hin, dass die durch electrische Zerstäubung dargestellten Schichten nicht die Cohäsion fester Metalle haben, sondern aus kleinen aufeinander gehäuften Metallstückchen bestehen, welche infolge der starken electrischen Ladung in bestimmter Richtung gelagert sind. — Jedenfalls aber haben die Versuche der Hrn. Verf. gezeigt, dass die so sehr angepriesene Methode der Herstellung durchsichtiger Metallschichten durch electrische Zerstäubung Producte liefert, welche für die Ermittlung der optischen Eigenschaften der Metalle, namentlich ihrer optischen Constanten, gänzlich unbrauchbar sind.

Die vollkommenste Methode zur Herstellung völlig homogener und isotroper Lamellen ist die electrolytische. Ihrem Wesen nach ist sie vielleicht mit der chemischen identisch; in beiden wird das Metall aus der alkalischen Auflösung seines Salzes in seinen kleinsten Theilchen ausgeschieden; nur vollzieht sich der Vorgang im ersteren Falle gleichmässiger, weil bei gehöriger Regulirung des Stromes in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen von Metall ausgeschieden und abgesetzt werden.

Hat man auf einer reinen Metallfläche eine dünne Schicht eines Metalles oder einer Metallverbindung electrolytisch niedergeschlagen, so kann man sie durch geeignete Anwendung von Gelatine, wie ich in meiner letzten Arbeit (p. 219) gezeigt habe, von derselben trennen und im durchgehenden Lichte untersuchen. Besteht die dünne Schicht aus Eisen oder einem anderen leicht oxydirbaren Metall, so muss selbstverständlich während des Austrocknens der Gelatinelösung der Sauerstoff der Luft ausgeschlossen werden.

Hinzufügen will ich hier noch, dass in manchen Fällen statt der Gelatine andere durchsichtige Substanzen, z. B. geschmolzene Harze angewendet werden können. So habe ich z. B. mit einem sehr hellen Kolophonium von einem Glassilberspiegel quadratcentimetergrosse Stücke der Silberschicht abnehmen und den Spiegel an derselben Seite optisch untersuchen können, an welcher er vorher am Glase haftete. Die Glasseite des Silbers zeigt die hohe Politur des Glases und reflectirt mehr Licht als die an Luft grenzende Fläche.

Für die Vergleichung der Constanten des an der Grenze Luft—Metall und Glas Metall reflectirten Lichtes — welche Vergleichung für die Prüfung der Theorie von wesentlicher Bedeutung ist — muss nothwendig das letztere Verfahren angewendet werden, wenn die Ergebnisse der Messungen zu sicheren Resultaten führen sollen.

---

## V. *Beobachtungen über Phosphorescenz;* *von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der kgl. bayer. Acad. d. Wiss. vom 6. Nov. 1886; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Nach den Methoden, welche ich in einer früheren Abhandlung[1]) bereits beschrieben habe, wurde eine Reihe mit verschiedenen Farben phosphorescirender Substanzen, bezogen von Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz, untersucht.

1) Lommel, Sitzungsber. d. k. bayr. Acad. d. Wiss. **13.** p. 408. 1883. Wied. Ann. **20.** p. 847. 1883.

Ueber die Darstellungsweise der Präparate konnte ich nichts Näheres erfahren; doch geben die Bezeichnungen, welche den Proben seitens der Bezugsquelle beigeschrieben waren, wenigstens über ihre chemische Beschaffenheit im allgemeinen Aufschluss. Da das optische Verhalten der Präparate mit diesen Angaben in Uebereinstimmung war, so schien mir ein Zweifel an deren Zuverlässigkeit nicht gerechtfertigt zu sein.

Die Präparate, weisse Pulver (Nr. 2 und 11 etwas röthlich, Nr. 3, 5, 13 bis 16 etwas gelblich), waren wie folgt bezeichnet:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1) Hellhimmelblau | CaS 15. | 9) Purpurrosa | CaS 8. |
| 2) Hellrosa | CaS 16. | 10) Rosa 0 | CaS 4. |
| 3) Hellblau 3 | CaS 5. | 11) Rosenroth 00—0 | CaS 12. |
| 4) Blau 2 | CaS 13. | 12) Orange 12 | CaS 2. |
| 5) Grünlichblau 5 | CaS 7. | 13) Grün 8 | SrS 1. |
| 6) Blaugrün 5—6 | CaS 11. | 14) Gelb 8—9 | SrSbS 14. |
| 7) Violett 1 | CaS 3. | 15) Gelb 9 | SrSbS 10. |
| 8) Lila 0—1 | CaS 9. | 16) Goldgelb 10 | SrSbS 6. |

Hiernach sind die zwölf ersten Substanzen als Schwefelcalcium, die übrigen als Schwefelstrontium bezeichnet, von welchen wieder die drei letzten unter Zusatz von Schwefelantimon zubereitet scheinen. Die Farbenangaben beziehen sich auf den Farbenton des Phosphorescenzlichtes, den jedes Präparat nach frischer Belichtung im Dunkeln zeigt. Die Ordnungsnummern sind von mir hinzugefügt; im Folgenden werden die einzelnen Substanzen durch Nennung ihrer Phosphorescenzfarbe und Beifügung der Ordnungsnummer oder auch blos durch die letztere citirt werden.

Wie aus diesen Angaben ersichtlich ist, zeigen die als Schwefelcalcium bezeichneten Substanzen die verschiedensten Phosphorescenzfarben von Roth bis Violett. Man weiss, dass diese Verschiedenheit der Farbentöne nicht durch die chemische Zusammensetzung des Präparates, sondern durch Umstände, welche die Darstellung begleiten, bedingt wird, z. B. durch die Natur und physikalische Beschaffenheit der Calciumverbindung, von welcher man bei der Darstellung ausging, von der Höhe der Temperatur, welcher das Prä-

parat ausgesetzt war, und vielleicht noch von anderen Bedingungen, welche sich der Wahrnehmung und Controle entziehen und anscheinend geringfügig und zufällig sind.

Wenn auch auf den ersten Blick die Beschaffenheit des ausgestrahlten Lichtes nicht, wie bei den fluorescirenden Körpern, von der chemischen Zusammensetzung (von dem inneren Bau des Molecüls), sondern von äusseren Umständen in anscheinend regelloser Weise abzuhängen scheint, so drängt sich doch die Frage auf, ob nicht vielleicht doch das ausgestrahlte Phosphorescenzlicht bei spectraler Analyse Merkmale zeige, welche allen Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung (z. B. allen Schwefelcalciumsorten) gemeinsam sind.

Diese Untersuchung wurde nach der bereits früher beschriebenen Methode vorgenommen. Als erregendes Licht diente Sonnen- oder electrisches Licht, welches durch zwei blaue und zwei violette Gläser und eine Lösung von schwefelsaurem Kupferammonium gegangen war und nur noch die schwach leuchtenden brechbaren Strahlen etwa von $F^1/_2\ G$ an nebst den ultravioletten Strahlen enthielt. Das phosphorescirende Pulver befand sich in einem kleinen cylindrischen Gefässe aus Glimmer, auf dessen Wandung das einfallende Licht mittelst einer Linse concentrirt wurde. Auf den so erzeugten phosphorescirenden Lichtfleck wurde das Spaltrohr des Spectroskops gerichtet. Da das Spectrum des weniger brechbaren Phosphorescenzlichts über dasjenige des erregenden Lichtes, welches theils durch Spiegelung an der Glimmerwand, insbesondere aber durch Diffusion an dem weissen Pulver in das Spectroskop eindringt, nur wenig übergreift, so konnte das Phosphorescenzlicht schon während der Bestrahlung beobachtet werden, was deshalb von Belang ist, weil das Phosphorescenzlicht, wie ich früher gezeigt habe, während der Bestrahlung nicht nur weit lichtstärker, sondern oft auch anders zusammengesetzt ist als nachher, indem nach der Insolation gewisse Theile desselben rascher abklingen als andere.

Die Ablesungen an der (Bunsen'schen) Scala des Spectroskops wurden durch graphische Interpolation auf Wellen-

längen reducirt. Die Curve, durch welche diese Reduction bewirkt wurde, konnte durch Rechnung auch in das ultrarothe und in das ultraviolette Gebiet fortgesetzt werden, was für die folgenden auch auf diese Spectralgebiete sich erstreckenden Untersuchungen erforderlich war. Wie dies geschah, ergibt sich aus der folgenden Auseinandersetzung.

Der Steinheil'sche Spectralapparat, welcher bei diesen wie bei den früheren Untersuchungen gebraucht wurde, enthielt ein Flintprisma von 59° 46′ brechendem Winkel, das auf dem Tischchen des Apparates so fixirt war, dass die Fraunhofer'sche Linie *A* sich im Minimum der Ablenkung befand. Es wurden zunächst für dieses Prisma die Brechungscoëfficienten der Linien *A* bis *H*, welche in der unten folgenden Tabelle angegeben sind, spectrometrisch bestimmt. Aus den hierdurch bekannten Ablenkungen eines jeden Strahles ergab sich alsdann der Winkelwerth eines Theilstrichs der Scala zu 1′ 45″, sodass nun rückwärts für jeden Theilstrich die zugehörige Ablenkung angegeben und daraus der entsprechende Brechungscoëfficient berechnet werden konnte. So ergaben sich z. B. die in der folgenden Tabelle aufgeführten Brechungscoëfficienten für die Theilstriche 51, 57 und 63 ($D = 100$), welche nach der bereits citirten früheren Arbeit die Grenzen der dunkeln Streifen im Ultraroth angeben, die durch die auslöschende Wirkung dieser Strahlen auf den dort besprochenen phosphorescirenden Substanzen hervorgerufen werden.

Für eben diese Grenzen habe ich aber daselbst auch die Wellenlängen mittelst Beugungsgitter bestimmt ($\lambda = 0{,}942$; 0,861; 0,804), sodass ausser für das leuchtende Spectrum auch noch für diese drei Stellen im Ultraroth sowohl die Wellenlängen als auch die Brechungscoëfficienten jenes Prismas bekannt sind. Die oben erwähnte Interpolationscurve konnte demnach (und zwar auch ohne Kenntniss der Brechungscoëfficienten) rein empirisch ins Ultraroth wenigstens bis zur Wellenlänge 0,942 weitergeführt werden.

Nun habe ich früher[1]) dargethan, dass die Dispersionsformel mit vier Constanten ($\lambda_0^2$, $a$, $b$, $c$):

1) Lommel, Wied. Ann. 13. p. 357. 1881.

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2}}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

nicht nur im sichtbaren Spectrum, sondern auch weit ins Ultraviolett hinein (für Kalkspath) die Dispersion mit grosser Treue darstellt. Später hat Hr. Wüllner[1]) gezeigt, dass diese Formel schon mit drei Constanten (wenn man die sehr kleine vierte $c$ weglässt), nämlich die Formel[2]):

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

auch im Ultraroth die Messungen von Mouton[3]) und Langley[4]) mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt.

Wie die folgende Tabelle erkennen lässt, wird dieses Ergebniss auch durch die Messungen an dem hier vorliegenden Flintgas bestätigt. Die erste Columne dieser Tabelle enthält die Theilstriche der Spectroskopscala, die zweite die Fraunhofer'schen Linien und die Wellenlängen, die dritte die beobachteten, die vierte die nach vorstehender Formel berechneten Brechungscoëfficienten, die letzte die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung in Einheiten der vierten Decimale. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthe der Constanten sind am Kopfe der Tabelle angegeben.

---

1) Wüllner, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. **14.** p. 245. 1884. Wied. Ann. **23.** p. 306. 1884.

2) Die Formel Wüllner's:

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

ist in der That mit der obigen identisch, und diese geht in jene über, wenn man:

$$\lambda_0^2 = \lambda_m^2, \qquad a = P\lambda_m^2, \qquad Q - P = b$$

schreibt.

3) Mouton, Compt. rend. **88.** p. 1078 u. 1189. 1879.

4) Langley, Amer. Journ. of Sc. **27.** p. 169. 1884.

$\lambda_0 = 0{,}12969 \quad a = 1{,}53229 \quad \log b = 7{,}071\,808\,4 - 10.$

| Theilstriche | | $\lambda$ | $n$ beobachtet | $n$ berechnet | $D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 51 | | 0,942 | 1,6008 | 1,6009 | −1 |
| 57 | | 0,861 | 1,6026 | 1,6027 | −1 |
| 63 | | 0,804 | 1,6045 | 1,6044 | +1 |
| 67 | *A* | 0,7604 | 1,6061 | 1,6059 | +2 |
| 78 | *B* | 0,6867 | 1,6093 | 1,6092 | +1 |
| 84 | *C* | 0,6562 | 1,6111 | 1,6109 | +2 |
| 100 | *D* | 0,5889 | 1,6157 | 1,6158 | −1 |
| 121 | *E* | 0,5269 | 1,6221 | 1,6222 | −1 |
| 140 | *F* | 0,4861 | 1,6277 | 1,6279 | −2 |
| 178 | *G* | 0,4307 | 1,6386 | 1,6387 | −1 |
| 212 | *H* | 0,3968 | 1,6482 | 1,6480 | +2 |

Da sich jene Formel hiernach sowohl im Ultraviolett als auch im Ultraroth, soweit hier zusammengehörige Messungen von Brechungscoëfficienten und Wellenlängen vorliegen, mehrfach bewährt hat, so scheint es erlaubt, dieselbe zu benutzen, um die Graduirung der Spectroskopscala nach Wellenlängen auch in diese unsichtbaren Gebiete des Spectrums hinein fortzusetzen. Da nämlich zu jedem Theilstrich der Scala der zugehörige Brechungscoëfficient ermittelt werden kann, so lässt sich die entsprechende Wellenlänge aus obiger Formel berechnen. Von dieser theoretischen Graduirung der Spectroskopscala wurde übrigens bei den folgenden Untersuchungen nur wenig Gebrauch gemacht, da sich die meisten Messungen in dem empirisch festgestellten Gebiete der Scala bewegen.

Wir kehren nach dieser die Graduirung des Spectralapparates betreffenden Abschweifung zurück zur Analyse des Phosphorescenzlichts.

Als besonders ausgezeichnet stellte sich dar das Phosphorescenzspectrum[1]) der Substanz Nr. 1 „Hellhimmelblau", derselben Substanz, welche unter der Bezeichnung „himmelblaues Schwefelcalcium" bereits in der früheren Abhandlung

1) Als „Phosphorescenzspectrum" bezeichnen wir das Spectrum des Phosphorescenzlichts, als „phosphorescirendes Spectrum" das auf der phosphorescirenden Substanz entworfene Spectrum, welches die Einwirkung der verschiedenen Strahlengattungen auf diese zur Anschauung bringt.

beschrieben wurde. Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes erstreckt sich während der Bestrahlung von $\lambda = 0{,}650$ bis $\lambda = 0{,}428$ (von Roth bis Violett, etwa von *C* bis *G*); es erscheint durch zwei Minima der Lichtstärke, ein sehr dunkles im Grüngelb bei $\lambda = 0{,}545$, und ein sehr schwaches undeutliches etwa bei $\lambda = 0{,}480$ (hinter *F*) in drei Theile zerlegt. Das Maximum (I) des ersten Theiles, welcher sich als ein von dem übrigen Spectrum scharf abgetrennter heller Streifen darstellt, liegt im Gelb bei $\lambda = 0{,}584$; der zweite von $\lambda = 0{,}530$ bis $\lambda = 0{,}490$ (etwa von *E* bis *F*) sehr lichtstarke Theil hat sein Maximum (II) im Grün bei $\lambda = 0{,}517$ (b); das Maximum (III) des dritten Theiles, welcher von $\lambda = 0{,}470$ bis $\lambda = 0{,}440$ sehr hell ist, liegt im Blau bei $\lambda = 0{,}462$. Die Reihenfolge der Maxima hinsichtlich ihrer Helligkeit ist während der Einwirkung des Lichtes (I), (II), (III). Nach Aufhören der Bestrahlung sinkt der erste aus Roth und Gelb bestehende Streifen rasch zu sehr geringer Lichtstärke herab und verschwindet bald, während das übrige aus Grün und Blau bestehende Spectrum von $\lambda = 0{,}530$ bis 0,440 noch lange mit langsam abnehmender Lichtstärke fortleuchtet. Die Helligkeitsfolge der Maxima ist jetzt (II), (III), (I), wobei (II) und (III) fast gleich lichtstark erscheinen, (I) dagegen viel schwächer und nur anfangs sichtbar ist. Aus diesem Verhalten des Phosphorescenzspectrums erklärt es sich, warum diese Substanz unmittelbar nach der Belichtung, da noch Gelb in ihrem Phosphorescenzlicht enthalten ist, entschieden grünlichblau leuchtet und erst später himmelblau wird.

Das mit Nr. 2 „Hellrosa" bezeichnete Schwefelcalcium zeigt in seinem Phosphorescenzspectrum während der Beleuchtung dieselben drei Maxima der Lichtstärke wie das vorige, dagegen sind die ebenfalls an denselben Stellen wie vorhin auftretenden Minima, auch das erste bei $\lambda = 0{,}545$, nur schwach ausgeprägt. Das erste während der Bestrahlung lichtstärkste Maximum verschwindet nach Abschluss des erregenden Lichts zwar ebenfalls rascher als das dritte, jedoch verhältnissmässig weniger rasch als bei der vorigen Substanz und wird durch das zweite an Raschheit des Abklingens

bald überholt. Daher kommt es, dass bei diesem Körper das Phosphorescenzlicht im Dunkeln zuerst gelblichgrün, dann grünlichblau und endlich bläulichviolett erscheint. Seine Phosphorescenz ist übrigens bedeutend weniger lichtstark als die der vorigen Substanz.

Das Schwefelcalcium Nr. 3 „Hellblau", welches ebenfalls in der früheren Abhandlung schon angeführt ist, zeigt während der Bestrahlung ein Phosphorescenzspectrum, das zwar auch von Roth bis Violett (etwa von *C* bis *G*) sich erstreckt, jedoch nur zwei Maxima, im Grün und im Blau, aufweist, von welchen das letztere das lichtstärkere ist. Diese Maxima liegen an denselben Stellen, wie die Maxima (II) und (III) der beiden vorigen Substanzen, nämlich bei $\lambda = 0{,}517$ und $\lambda = 0{,}462$; zwischen ihnen ist ein sehr schwaches Minimum bei $\lambda = 0{,}480$ angedeutet. Nach Abschluss der Beleuchtung verschwindet der roth-gelb-grüne Theil des Spectrums rasch, während der blaue Theil mit langsam abnehmender Lichtstärke noch lange Zeit sichtbar bleibt und die prachtvoll hellblaue Phosphorescenz dieses Körpers bedingt.

Ganz ähnlich wie diese Substanz verhält sich der Balmain'sche Phosphor, nur dass das Maximum (II) dem Maximum (III) an Lichtstärke ungefähr gleichkommt und nach der Belichtung etwas weniger rasch abklingt, sodass die Phosphorescenzfarbe anfangs etwas mehr ins Grünliche zieht.

Auch Nr. 4 „Blau" zeigt die nämlichen beiden Maxima (II) und (III), das erste schwächer und rasch abklingend; Phosphorescenz schön blau.

Nr. 5 „Grünlichblau" besitzt bei gleicher Erstreckung des Phosphorescenzspectrums (von *C* bis *G*) nur ein einziges Maximum, nämlich das grüne (II; $\lambda = 0{,}517$); nach Abschluss des einfallenden Lichts bleibt das Spectrum noch lange sichtbar von $\lambda = 0{,}630$ bis 0,450. Phosphorescenz sehr hell grünlichblau.

Hiervon kaum verschieden ist Nr. 6 „Blaugrün", nur dass das Spectrum nach beendeter Erregung, unter Festhaltung des Maximums (II), etwas rascher abklingt. Die Phosphorescenz ist übrigens sehr stark, hell blaugrün.

Die Schwefelcalciumsorten Nr. 7 bis 11 haben mitein-

ander das Merkmal gemeinsam, dass ihrem Phosphorescenzspectrum das Maximum (II) gänzlich fehlt und durch einen dunklen Zwischenraum ersetzt ist, welcher das, übrigens wie bei den vorigen von *C* bis *G* reichende, Spectrum in eine weniger brechbare roth-gelb-grüne Hälfte mit dem Maximum (I; $\lambda = 0{,}584$) und in eine blauviolette Hälfte mit dem Maximum (III; $\lambda = 0{,}462$) spaltet. Jene erste Partie ist während der Belichtung viel heller als die zweite; nach Abschluss des Lichtes aber sinkt ihre Lichtstärke bei den Sorten Nr. 7 bis 9 schnell unter diejenige der zweiten Partie (Maximum III) herab und verklingt viel rascher als diese. Bei den Sorten Nr. 10 und 11 erscheint nach Aufhören der Bestrahlung die erste Partie etwa gleich lichtstark wie die zweite und erlischt mit dieser fast gleichzeitig. Diesem Verhalten seines Spectrums entsprechend erscheint das Phosphorescenzlicht bei Nr. 10 und 11 zuerst mehr orangeroth, resp. fleischfarben, und erst später rosenroth. Die oben beschriebene Substanz Nr. 2 „Hellrosa", bei welcher das grüne Maximum noch schwach vorhanden ist, bildet ein Mittelglied zwischen Nr. 1 und den Substanzen der gegenwärtigen Gruppe.

An diese Gruppe schliesst sich endlich noch an das orange phosphorescirende Schwefelcalcium Nr. 12, bei welchem sowohl während, als nach der Bestrahlung nur die roth-gelb-grüne Partie des Phosphorescenzspectrums mit dem Maximum (I) wahrzunehmen ist.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass alle Schwefelcalciumsorten, so mannigfaltig auch die Farbentöne ihres Phosphorescenzlichtes sein mögen, dennoch darin übereinstimmen, dass das von ihnen ausgestrahlte Licht drei Maxima der Lichtstärke zeigt, welche für alle Schwefelcalciumpräparate an denselben Stellen des Spectrums liegen; sie unterscheiden sich nur dadurch voneinander, dass diese Maxima bei den verschiedenen Sorten verschieden stark entwickelt sind, so zwar, dass eins oder zwei derselben auch ganz fehlen können. Durch die verschiedene relative Ausbildung dieser drei Maxima der Emission wird die verschiedene Farbenmischung des ausgestrahlten Phosphorescenzlichtes bedingt.

Es lassen sich hiernach die beobachteten Schwefelcalciumsorten in folgende fünf Gruppen ordnen:

1) Alle drei Maxima (I, II, III) vorhanden; Nr. 1 und 2. Phosphorescenzfarbe weisslich blau (himmelblau) oder bläulichviolett.

2) Vorhanden Maximum (II) und (III); (I) fehlt: Nr. 3, 4 und die Balmain'sche Leuchtfarbe. Phosphorescenz blau.

3) Nur Maximum (II) vorhanden: Nr. 5 und 6. Phosphorescenz grünblau.

4) Vorhanden die Maxima (I) und (III), (II) fehlt: Nr. 7 bis 11. Phosphorescenz violett bis rosenroth. Nr. 2 bildet den Uebergang zwischen Nr. 1 und dieser Gruppe.

5) Nur Maximum (I) vorhanden: Nr. 12. Phosphorescenz orange.

Geringere Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ihres Phosphorescenzlichtes zeigen die seitens der Bezugsquelle als Schwefelstrontiumsorten bezeichneten Präparate Nr. 13 bis 16. Ihre Emissionsspectren während und nach der Bestrahlung besitzen nur ein Maximum der Lichtstärke, welches bei Nr. 13 im Grün ($\lambda = 0{,}542$), bei Nr. 14 im Gelbgrün ($\lambda = 0{,}556$), bei Nr. 15 und 16 im Gelb ($\lambda = 0{,}578$) auftrat. Während der Belichtung erstreckt sich das Spectrum bei Nr. 13, 14, 15 von $\lambda = 0{,}646$ (Roth) bis $\lambda = 0{,}470$ (Blau), bei Nr. 16 dagegen war das Roth schon von $\lambda = 0{,}678$ an wahrnehmbar. Nach Abblendung des erregenden Lichtes verkürzen sich die Spectra, indem sie rasch zu geringerer Lichtstärke herabsinken, von beiden Enden her, wobei zugleich das Maximum bei Nr. 14 und 15 mehr gegen das brechbarere Ende hin zu rücken schien, was aber wegen des raschen Abklingens nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte.

Als unzweifelhaft aber ergibt sich, dass das Emissionsspectrum der Schwefelstrontiumsorten von demjenigen des Schwefelcalciums so wesentlich verschieden ist, dass Schwefelstrontium und Schwefelcalcium, auch wenn der Farbenton ihres Phosphorescenzlichtes gleich oder ähnlich erscheinen sollte, spectroskopisch leicht zu unterscheiden sind.

In der bereits mehrfach citirten früheren Abhandlung

habe ich gezeigt, dass sich die dort untersuchten Schwefelcalciumsorten hinsichtlich der zuerst anfachenden und dann auslöschenden Wirkung der wenig brechbaren, insbesondere der ultrarothen Strahlen (oder überhaupt bei Erwärmung) verschieden verhalten, was die Dauer der Anfachung und den Verlauf der Auslöschung ihrer Phosphorescenz anlangt. Mittelst der daselbst näher beschriebenen Beobachtungsmethode (Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular) wurden nun auch die hier besprochenen Substanzen nach dieser Richtung untersucht, nachdem von jeder derselben in der dort angegebenen Weise ein in das Ocular des Spectralapparates einzuschiebendes phosphorescirendes Schirmchen hergestellt war. Das einfallende Licht ging bei diesen Versuchen, um die hellsten Strahlen abzublenden, durch rothes oder durch rothes und blaues Glas. Bei den Schwefelcalciumsorten Nr. 7 bis 12 war das Aufleuchten der vorher durch Tageslicht schwach erregten Substanz, welches dem Dunkelwerden vorhergeht, sehr schwach und von so kurzer Dauer, dass es in der Regel nur während der Bestrahlung wahrzunehmen war und unmittelbar nach Aufhören derselben unter Zurücklassung des dunklen Spectralbildes verschwand. Auch bei Nr. 2 und 3 dauert das angefachte Licht, heller als bei den vorigen, nur kurze Zeit, ist aber nach Abblendung der einfallenden Strahlen noch deutlich wahrnehmbar. Besser wirkt Nr. 4, sowie die Balmain'sche Leuchtfarbe, noch besser Nr. 1: das angefachte Licht ist bei diesen Substanzen schön hell und leuchtet im Dunkeln noch einige Minuten fort. Sehr hell und langdauernd ist das Aufleuchten bei Nr. 6; alle anderen Substanzen werden aber in dieser Hinsicht übertroffen durch Nr. 5; bei dieser Sorte dauert das Leuchten während der Einwirkung der ultrarothen Strahlen stundenlang an und bleibt nach Aufhören der (nicht zu starken) Bestrahlung allmählich abklingend noch 15 bis 20 Minuten sichtbar, um dann erst dem nachfolgenden dunklen Spectralbild auf hellem Grunde Platz zu machen. Es ist daher diese Substanz, welche ich verwende, um in der bereits früher beschriebenen Weise das ultrarothe Gebiet des Spectrums hell in bläulichgrüner Farbe neben dem rothen Ende

des gleichzeitig sichtbaren Farbenspectrums objectiv darzustellen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass ein starkes Aufleuchten von erheblicher Dauer nur jene Schwefelcalciumsorten auszeichnet, in deren Emissionsspectrum das grüne Maximum (II) gut entwickelt und dauernd vorhanden ist.

Mag das Aufleuchten durch Anfachung von kurzer oder von längerer Dauer sein, so treten bei allen Schwefelcalciumsorten im angefachten Spectrum die nämlichen beiden schon früher beschriebenen Maxima der Lichtstärke als helle Streifen hervor, von welchen der erstere hellere von $\lambda = 0{,}942$ bis $\lambda = 0{,}861$, der zweite weniger helle von $\lambda = 0{,}804$ bis $\lambda = 0{,}725$ reicht. Das angefachte Licht zeigt im allgemeinen den Farbenton des direct erregten Phosphorescenzlichtes, bei den blau phosphorescirenden Substanzen jedoch mit einem entschiedenen Stich ins Grünliche.

Ebenso entwickelt sich nach Aufhören der Bestrahlung bei allen diesen Substanzen das nämliche dunkle Spectralbild, je nach der Dauer des Anfachungsstadiums mehr oder weniger rasch; in demselben, welches etwa von $\lambda = 1{,}07$ im Ultraroth bis über $F$ ($\lambda = 0{,}486$) hinaus als dunkles Band auf dem schwach leuchtenden Grunde des phosphorescirenden Schirmchens sich hinstreckt, treten die Gegenbilder jener beiden hellen Streifen nunmehr als entsprechend dunklere Streifen mehr oder weniger deutlich hervor, sehr verwaschen und undeutlich bei Nr. 5 bis 12, sehr deutlich bei Nr. 4 und dem Balmain'schen Phosphor. am nettesten aber und schärfsten bei Nr. 3.

Die vier Schwefelstrontiumsorten (Nr. 13 bis 16) zeigten nur schwaches und kurzdauerndes Aufleuchten, welches sehr bald nach Abschluss der einfallenden Strahlen einer Verdunkelung wich, die vom Ultraroth mit einem Maximum im äussersten Roth bis etwas über $F$ hinaus reichte, ohne dass dunkle Streifen wahrzunehmen waren.

Mit Hülfe des phosphorescirenden Oculars wurden nun noch die Phosphorescenz erregenden Strahlen ermittelt, indem das auf dem Schirmchen sich zeigende „phosphorescirende

Spectrum" beobachtet wurde. Da das Phosphorescenzlicht bekanntlich durch die brechbareren Strahlen etwa von *F* an, insbesondere auch durch ultraviolette Strahlen erregt wird, in dem durch ein Flintprisma gegangenen Lichte aber die letzteren sehr geschwächt sind, so wurde bei dieser Beobachtungsreihe das Flintprisma des Spectroskops durch ein Quarzprisma von 60° ersetzt, bei welchem die optische Axe senkrecht stand zur Halbirungsebene des brechenden Winkels. Das Prisma war in der Stellung der kleinsten Ablenkung für die Linie *D* auf dem Tischchen des Spectroskopes befestigt, die Scala mit dem Theilstriche 100 auf die Linie *D* eingestellt. Die Angaben der Scala wurden graphisch auf Wellenlängen reducirt, im sichtbaren Spectrum durch unmittelbare Ablesung der Fraunhofer'schen Linien, im ultravioletten Gebiet mit Hülfe der von Mascart gegebenen Brechungscoëfficienten des ordentlichen Strahles im Quarz und der zugehörigen Wellenlängen; denn da der Winkelwerth eines Theilstriches (1′ 45″) bekannt war, konnte für jeden Brechungscoëfficienten der zugehörige Theilstrich mittelst des Brechungsgesetzes berechnet werden. Die Graduirung war hiermit auf durchaus empirischem Wege durchgeführt, obwohl sie auch theoretisch mittelst der obigen Dispersionsformel, deren Gültigkeit auch für den Quarz von Hrn. Wüllner nachgewiesen worden ist, hätte bewirkt werden können.

Die Glaslinsen des Collimators und des Fernrohres mussten beibehalten werden, da passende Quarzlinsen nicht zu Gebote standen. Es war aber durch das Quarzprisma wenigstens erreicht, dass die ultravioletten Strahlen beträchtlich intensiver waren, als bei Anwendung eines Glasprismas. Ich überzeugte mich ferner noch, dass, wenn das Spectrum auf den phosphorescirenden Substanzen mittelst Quarzlinse und Quarzprisma entworfen wurde, die Erscheinung von der im Spectroskop mit Quarzprisma beobachteten nicht merkbar abwich.

Da während der Bestrahlung der von den sichtbaren (blauen und violetten) Strahlen erregte Theil des phosphorescirenden Spectrums von jenen überlagert wird und nur durch

sie gleichsam hindurchschimmert, sodass nur der von den ultravioletten Strahlen erregte Theil unvermischt zur Wahrnehmung gelangt, so wurden die folgenden Beobachtungen, um das ganze phosphorescirende Spectrum überblicken zu können, sämmtlich kurz nach Abschluss des erregenden Lichtes angestellt.

Bei allen Schwefelcalciumsorten erstreckt sich die Erregung etwa von $\lambda = 0{,}490$ (vor *F*) bis $\lambda = 0{,}345$ (Linie *O*). Durch ein Minimum bei $\lambda = 0{,}390$ (etwas jenseits *H*) wird diese leuchtende Strecke in zwei Partien zerfällt, deren erstere ihr Maximum der Lichtstärke bei $\lambda = 0{,}430$ (etwa bei *G*), deren letztere das ihrige bei $\lambda = 0{,}360$ (Linie *N*) zeigt. Bei Nr. 1 und 4 besitzt das erregte Licht in seiner ganzen Erstreckung denselben Farbenton, dort grünlich hellblau, hier blau; bei Nr. 3, 5 und 6 dagegen erscheint nur der erste Theil blau, der zweite dagegen grün, und zwar schon vor dem Minimum mit dieser Farbe beginnend. Bei Nr. 2 sowie bei Nr. 7 bis 12 ist das Minimum ganz dunkel und scheidet das Spectrum in zwei durch diesen dunklen Zwischenraum weit getrennte und völlig verschieden, doch jeder für sich gleichmässig, gefärbte Theile; bei allen diesen Substanzen ist nämlich die zweite von den ultravioletten Strahlen erregte Partie (Maximum $\lambda = 0{,}360$) orange, die erste dagegen, welche von den blauen und violetten Strahlen hervorgerufen wird (Maximum $\lambda = 0{,}430$), violett (bei Nr. 7, 8, 9), oder blau (Nr. 2, 10, 11), oder grünlichblau (Nr. 12). Bei Nr. 7. 8 und 9 ist der orangefarbene zweite Theil lichtschwächer als der erste violette und verklingt rascher als dieser; bei Nr. 2, 10 und 11 sind beide Theile etwa gleichhell und verschwinden etwa gleichzeitig; bei Nr. 12 ist der orangefarbene zweite Theil der kräftigere und länger dauernde.

Es ergibt sich also die bemerkenswerthe Thatsache, dass bei diesen Substanzen die weniger brechbaren Strahlen des ausgestrahlten Phosphorescenzlichtes gerade durch die brechbarsten des erregenden Lichts hervorgerufen werden.

Bei den Schwefelstrontiumsorten Nr. 13 bis 16 erstreckte sich die erregende Wirkung von $\lambda = 0{,}470$ ebenfalls bis

$\lambda = 0{,}345$ im Ultraviolett. Bei Nr. 13 erschien dieses phosphorescirende Spectrum in seiner ganzen Erstreckung gleichmässig hellgrün mit einem Maximum bei $\lambda = 0{,}375$ (*M*). Bei Nr. 14, 15 und 16 dagegen war es durch einen sehr dunklen Zwischenraum mit dem Minimum bei $\lambda = 0{,}400$ in zwei verschieden gefärbte Theile zerlegt, deren erster sein Maximum bei $\lambda = 0{,}433$ (etwas vor *G*), deren zweiter es bei $\lambda = 0{,}370$ hatte. Bei Nr. 14 war der zweite durch ultraviolette Strahlen erregte Theil (von $\lambda = 0{,}390$ bis $\lambda = 0{,}345$) goldgelb, der erste grünlich gelb; bei Nr. 15 der zweite Theil schmutzig gelb, der erste grünlich gelb; bei Nr. 16 der zweite Theil hell grünlich gelb, der erste schmutzig grüngelb. Auch bei diesen Substanzen werden demnach, da der zweite Theil des phosphorescirenden Spectrums einen mehr gelben, der erste einen mehr grünlichen Farbenton zeigt, durch die brechbarsten Strahlen des erregenden Lichts vorzugsweise die weniger brechbaren Bestandtheile des Phosphorescenzlichtes hervorgerufen.

## VI. *Das Totalreflectometer und seine Verwendbarkeit für weisses Licht;* von *C. Pulfrich.*

(II. Mittheilung.)

(Hierzu Taf. V Fig. 8—11.)

Die hübschen Resultate, welche das im Anschluss an meine frühere I. Mittheilung[1]) beschriebene Instrumentchen, das Krystallrefractoskop[2]), bei Benutzung von Sonnenlicht ergeben hat, haben es mir nahe gelegt, die Anwendbarkeit des Totalreflectometers auch auf weisses Licht auszudehnen.

Im Gegensatz zu der scharfen Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel bei Beleuchtung mittelst der Na-Flamme tritt bekanntlich für weisses Licht ein glänzendes farbiges Band

1) Pulfrich, Wied. Ann. **30.** p. 185. 1887.
2) Pulfrich, Wied. Ann. **30.** p. 317. 1887.

auf, welches Newton den „blauen Bogen“ genannt hat. Hält man daran fest, dass, wie bereits früher hervorgehoben, dasselbe kein eigentliches Spectrum ist, sondern seinen Ursprung lediglich der verschiedenen Lage der Grenzlinie für verschiedene Farben verdankt, so ist klar, dass jede einzelne Grenzcurve infolge des Uebereinanderlagerns der Farben sich der Wahrnehmbarkeit entzieht. Es bietet deshalb nur das Spectroskop die Möglichkeit, die Grenzcurven für jede Farbe sichtbar und der Messung zugänglich zu machen.

Die Herren Mach und Arbes haben vor kurzem[1]) in ihren „Versuchen über totale Reflexion und anomale Dispersion“ die spectrale Auflösung dieses Farbengemisches in eleganter Weise zu einer bequemen und übersichtlichen objectiven Darstellung der anomalen Dispersion verwandt, nach dem „Princip der Kreuzung einer anomalen Totalreflexion und einer normalen Brechung.“

Das mir gesteckte Ziel habe ich durch Anwendung eines einfachen Spectroskops mit gerader Durchsicht und einer mit diesem fest verbundenen Scala erreicht. Ueber die Einzelheiten der Einrichtung soll nachher gesprochen werden.

Ich will indess vorher bemerken, dass dieselbe Anwendung auch für andere Totalreflectometer gilt. Was beispielsweise das Kohlrausch'sche Totalreflectometer angeht, so lasse man zunächst das Fadenkreuz mit der Grenzlinie, welche sich bei Beleuchtung[2]) mit Na-Licht zeigt, zusammenfallen. Hierauf werde hinter die Na-Flamme behufs Beleuchtung mit weissem Licht ein Argand'scher Brenner gestellt und nun der Ocularauszug des Fernrohrs mit Fadenkreuz entfernt. Ein vorgehaltenes Taschenspectroskop, dessen Spalt horizontal liegt und möglichst mit der früheren Lage des Fadenkreuzes zusammenfällt, zeigt dann eine haarscharfe

1) Mach und Arbes, Rep. d. Phys. **22.** p. 31. 1886; vgl. auch früher Mach und Osnobischin. Anz. d. Wien. Acad. **10.** 1875.

2) Auch bei dem Kohlrausch'schen Totalreflectometer stelle ich die Flamme verhältnissmässig weit vom Apparat fort; die Strahlen werden durch eine Linse auf der Krystallplatte vereinigt. Die „diffuse Beleuchtung“ wird durch den Strahlenkegel bewirkt. Infolge der grossen Helligkeit sind daher besonders bei streifender Incidenz die Grenzen sehr deutlich sichtbar.

Grenzcurve, welche das Spectrum schräg durchzieht, resp. abschneidet.[1]) Die gleichzeitige Anwendung von homogenem Lichte der im Bunsen'schen Brenner verbrannten Salze hat zur Folge, dass sich die zugehörigen Spectrallinien als horizontale und durch die Grenze einseitig abgeschnittene Geraden bemerkbar machen. Ein vor dem Spalt befindlicher Querfaden erscheint als eine das Spectrum vertical durchziehende dunkle Linie; dieselbe vertritt bei der Messung den Verticalfaden des Fadenkreuzes und wird auf den Durchschnitt von Spectrallinie und Grenze eingestellt.

Ersetzt man deshalb das kleine Fernröhrchen des Kohlrausch'schen Totalreflectometers durch ein grösseres, wie das bei meinen Beobachtungen mit diesem Instrument über die Totalreflexion an Kalkspath[2]) geschah, und sorgt für eine genügende Befestigung des Spectroskops mit dem ganzen Instrument, so ist ersichtlich, dass das Kohlrausch'sche Totalreflectometer sich durch diese Zugabe zu einem brauchbareren Messinstrument gestaltet und dass sehr viel mehr damit erreicht werden kann, als ohne dieselbe.

Ich bemerke noch, dass die Ausrüstung des im hiesigen physikalischen Institut befindlichen Kohlrausch'schen Totalreflectometers mit einem kleinen Taschenspectroskop in der beschriebenen Weise definitiv ausgeführt worden ist und mit dem so abgeänderten Apparat gegenwärtig Messungen ausgeführt werden, über deren Ergebniss später berichtet werden soll.

Kehren wir indes zu unserem Instrument zurück.

An der Stelle, wo die durch die Objectivlinse in das Fernrohr eintretenden Strahlen sich vereinigen, also dort, wo sich früher das Fadenkreuz befand, liegt jetzt der horizontal oder vertical gestellte Spalt eines geradsichtigen Spectroskops. Der Spalt selbst ist, nachdem der ganze Apparat zusammengesetzt ist, von aussen leicht durch Drehen der runden Spaltplatte zu öffnen, resp. zu verengern, ebenso wie

1) Soll dieselbe in allen Theilen des Spectrums gleich scharf erscheinen, so muss das Fernrohrobjectiv genau achromatisch sein.

2) Pulfrich, N. Jahrb. f. Min., vgl. Mitth. I. p. 193. Anm. 1.

das an den Browning'schen Taschenspectroskopen der Fall ist. Vor dem Spalt ist ein Querfaden angebracht.

Die Figuren 8 und 11 Taf. V zeigen das Fernrohr und Spectroskop im richtigen Grössenverhältniss letzteres im Schnitt.

Hinter dem Spalt befinden sich zwei Linsen von kurzer Brennweite, ein sogenanntes Ramsden'sches Ocular und ein aus drei Prismen bestehender Prismensatz. Die Dispersion ist so gewählt, dass das ganze Gesichtsfeld ausgenutzt wird. Die letzte Prismenfläche wirkt gleichzeitig als Spiegel für eine hinter einer Lupe befindliche photographirte Scala. Die Beleuchtung der Scala erfolgt bequem durch einen seitwärts auf den Tisch ausgebreiteten weissen Papierbogen.

Nachdem einmal durch Einzeichnen der bekannten Spectral- und Sonnenlinien die Wellenlängen der einzelnen Scalentheile (20—30 auf das ganze Spectrum) bekannt und fixirt sind, bietet die Scala den grossen Vorzug, jede künstliche homogene Lichtquelle zu ersetzen.

Bei den gegenwärtig neu hergestellten Instrumenten ist bei Anfertigung der Fernrohre bereits auf die Ersetzbarkeit des Ocularrohres durch das beschriebene Spectroskop Rücksicht genommen. Ist das letztere eingeschoben, so steht es nur um ein Geringes über die Ebene des verticalen Theilkreises hervor.

An dem Versuchsinstrument, mit dem die in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Beobachtungen ausgeführt worden sind, konnte die Anbringung eines kleinen Pariser Taschenspectroskopes verhältnissmässig leicht bewerkstelligt werden. Auf die Vortheile einer Scala musste ich freilich bei meinen Beobachtungen verzichten.

Um den Gesammteindruck der Erscheinung, welche sich mit dem so eingerichteten Apparat darbot, zu veranschaulichen, sind in der Fig. 9 die beobachteten Effecte für unsere schon mehrfach erwähnte Quarzplatte parallel der Axe fixirt. Fig. 10 enthält die Curven für die übrigen Krystalle. Der in den Zeichnungen und folgenden Tabellen angebrachte Doppelpfeil soll die verticale oder horizontale Lage der kurzen Diagonale des vorgehaltenen Nicols angeben, bei welcher Stellung die bezeichnete Grenze sichtbar war.

Die beiden unteren Curven in Fig. 9 entsprechen dem ordentlichen und ausserordentlichen Spectrum des Krystalls. Die von der Flüssigkeitsschicht zwischen Cylinder und Objectplatte herrührende obere Grenze ($\mathfrak{N} < N$) tritt besonders schön bei Benutzung einer aufgekitteten Glasröhre auf, da dadurch der streifende Lichteintritt wesentlich erleichtert wird. Die früher erwähnten Interferenzstreifen durchziehen als dunkle Banden das Spectrum unterhalb dieser Grenze, stören aber die Beobachtung der Krystallcurven nicht.

Dass die Grenze in anderer Richtung das Farbenspectrum abschneidet, gegenüber den Krystallcurven, hat seinen Grund in der überwiegenden Dispersion der Flüssigkeit gegenüber derjenigen des Cylinders, sofern die Beziehung:

$$\sin i_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - n_\lambda^2}$$

vorliegt. Zum Vergleich habe ich in Fig. 10 die Curven für $\alpha$-Monobromnaphtalin, Schwefelkohlenstoff, Cassiaöl und Aethylenbromid eingezeichnet.

Interessant in dieser Richtung verhält sich Cassiaöl. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, sind für alle Farben die Austrittswinkel nahezu gleich. Entzieht man dem Oel durch Verdunsten seine ätherischen Bestandtheile, so geht das blaue Ende der Curve in die Höhe. Setzt man Aether zu, so nähert sich das Aussehen dem der Grenzcurve für Quarz.[1])

In Fig. 10 zeichnet sich die Grenzcurve für $\alpha$-Monobromnaphtalin dadurch aus, dass sie z. B. die ordinäre Kalkspathcurve im Orange scharf abschneidet. Oberhalb derselben ist von einer Fortsetzung der Kalkspathcurve nichts mehr zu sehen. Denn hier ist der Fall eingetreten, dass $n_0$, der ordinäre Exponent des Kalkspaths $>$ ist als $\mathfrak{N}$, der Exponent der Flüssigkeit, und deshalb keine Totalreflexion mehr möglich ist.[2]) Durch Erhöhung der Zimmertemperatur

1) Setzte ich der in der aufgekitteten Glasröhre befindlichen Flüssigkeit ($\alpha$-Monobromnaphtalin z. B.) alkoholische Cyaninlösung zu, so war die Erscheinung der anomalen Dispersion sehr klar ausgesprochen. Die alkoholische Lösung ($n = 1{,}36$) für sich allein war mit dem Glascylinder nicht zu erreichen (vgl. I. Mittheilung Fehlertabelle p. 204).

2) Vgl. I. Mittheilung p. 195; $\alpha$-Monobromnaphtalin hat eine ca. 2—3 mal stärkere Dispersion als Kalkspath.

wandert die Curve nach unten, der Durchschnittspunkt rückt dem Blau zu.

Was die Wanderung der ausserordentlichen Grenzcurve bei verändertem Azimuth betrifft, so bot sich bezüglich Quarz wieder die ähnliche Erscheinung, wie ich sie früher bei homogenem Na-Licht ohne Benutzung des Spectroskopoculars gesehen und beschrieben habe. Die untere in Fig. 9 mit *o* bezeichnete Grenze bleibt constant, wohingegen sich die obere (*e*) parallel mit sich selbst verschiebt und für den Fall, dass die optische Axe in die Einfallsebene fällt, mit *o* sich vereinigt.

Einen etwas anderen Charakter hat die Erscheinung bei horizontal gestelltem Spalte. Der Querfaden erscheint jetzt vertical. Die beiden Grenzen liegen horizontal, parallel zu den Spectrallinien.

Auch bei Gyps umfasst das Gesichtsfeld die drei Extremcurven des zweiaxigen Krystalls (vgl. I. Mittheilung p. 206), und macht sich hier das gegenseitige Durchschneiden der beiden Grenzcurven sehr elegant. Da nach den Beobachtungen des Hrn. v. Lang der optische Axenwinkel sich für verschiedene Farben verschieden verhält, eine Erscheinung, die man als Dispersion der optischen Axe bezeichnet, so leuchtet ein, dass man mit dem Apparat diese Dispersion direct messen kann, falls man nur eine die optische Axenebene enthaltende Fläche vor sich hat. Bei Gyps ist diese Abweichung etwas gering, auffallend stark hingegen bei Seignettesalz und einigen anderen Krystallen.[1])

Beim Kalkspath waren die Extremcurven sehr scharf ausgeprägt.

Da indessen bei der starken Doppelbrechung des Kalkspaths gegen die Horizontale stark geneigte Grenzcurven an der Mantelfläche des Cylinders zur Brechung gelangen, so war die genaue Beobachtung der Grenzcurve

1) Brookit, Bleizucker u. a., vgl. Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrb. d. Phys. 2. p. 588. 1879; Groth, Phys. Krystallographie 2. Aufl. p. 112. 1885. Ueber diese und verwandte Dinge soll von anderer Seite demnächst eingehend berichtet werden.

in den Mittellagen nur durch Anbringung eines Spaltes vor dem Objectiv mit symmetrisch sich bewegenden Schneiden möglich. Letzterer in Verbindung mit dem Spectroskopspalt schwächt zwar die Lichtmengen einigermassen, lässt aber die Grenzcurve selbst in allen Mittellagen scharf hervortreten. Ohne diese Schutzvorrichtung, welche aus dem Mantel ein schmales verticales Flächenelement herausgreift, welch' letzteres senkrecht zur Einfallsebene liegt, bleibt die Grenze verschwommen auch bei homogenem Licht ohne Spectroskop. Ich bemerke ausdrücklich, dass für Quarz, wo die Exponenten so nahe zusammen liegen, ohne Benutzung des Spaltes nur eine sehr geringe Verwaschung für die Mittellagen zu bemerken war. Indessen ist auch hier der Einfluss des Spaltes nicht zu verkennen.

In gewisser Beziehung hat das Undeutlichwerden der mittleren Grenzcurvenstücke, den Spalt vor dem Objectiv dabei fortgedacht, einen Vorzug, sofern die Lage der Hauptgrenzcurven sich durch das Maximum der Schärfe auszeichnet, zumal da hier gleichzeitig der Sinn der Bewegung der Curve sich meist ändert. Und im allgemeinen wird man sich mit der Bestimmung der Extremexponenten begnügen. Sollten zur Prüfung einer Theorie auch die Mittellagen der Grenzcurven messend verfolgt werden, so ist von dem Spalt vor dem Objectiv Gebrauch zu machen.

Von einer Bestimmung des Neigungswinkels der Grenzlinie gegen die Horizontale, wie solches von mir bei Na-Licht und einem mit drehbarem Fadenkreuz eingerichteten Ocular des Kohlrausch'schen Totalreflectometers behufs Prüfung der Theorie ausgeführt worden ist[1]), kann hier natürlich nur in beschränkter Weise die Rede sein.

Es ist das zwar ein Nachtheil dem Kohlrausch'schen und Prismenverfahren gegenüber, bei denen man es mit planen Austrittsflächen zu thun hat; dieser wird aber durch weit grössere Vortheile aufgehoben. Und nachdem einmal die Neigung der Grenzlinie unter möglichst verschiedenen Verhältnissen theoretisch wie experimentell behandelt worden

1) Pulfrich, l. c.

ist[1]), und ferner mit blossem Auge auch bei Na-Beleuchtung die haarscharfe Curve in allen ihren Lagen verfolgt werden kann, kann eine weitere Bestimmung des Neigungswinkels kein grösseres Interesse mehr beanspruchen, da man sich doch in Zukunft damit begnügen dürfte, die Lichtgeschwindigkeiten der den Krystall unter verschiedenen Azimuthen durchsetzenden Strahlen zu messen; letzteres ist, wie oben angeführt, mit unserem Instrument möglich. —

Die im Folgenden mitgetheilten Messungen beziehen sich auf eine grössere Reihe ein- und zweiaxiger Krystalle; letztere stammen meist aus dem optischen Institute des Hrn. Steeg. Ausser farblosen sind auch mehrere kleine dichroitische Krystallwürfel und zum Schluss noch einige natürliche Flächen von Krystallen untersucht worden.

Zur Bestimmung des Exponenten des auf dem Cylinder liegenden Objectes lässt man den Querfaden mit dem Durchschnittspunkt der betreffenden Spectrallinie und der Grenze (vgl. Fig. 9) zusammen fallen und liest am Theilkreise ab. Da nun aber durch Anbringung des Spectroskops die Einstellung mit Gauss'schem Ocular unmöglich geworden ist, so ist man zur Bestimmung des Nullpunktes auf einen kleinen Umweg angewiesen. Man berechnet unter Zugrundelegung des Exponenten $N_D$ des Cylinders und des bekannten Brechungsexponenten $n_D$ für den ordinären Strahl beispielsweise von Quarz den Winkel $i$ und stellt den Querfaden auf den Durchschnitt der Na-Linie mit der Grenze ein. Die Subtraction des Winkels $i$ von der Ablesung am Theilkreise gibt so den Nullpunkt für alle übrigen Einstellungen. — Man kann indes auch das Fernrohr auf die andere Seite des Cylinders bringen und durch entgegengesetzte Beleuchtung den Winkel $180° + 2i$ messen. Auf diese Weise gelangt man ebenfalls zum Nullpunkt.

Dieser Nullpunkt hat somit für alle Messungen, welche

1) Danker, N. Jahrb. f. Min. etc. 4. p. 251. 1885; Liebisch, ibid. 2. p. 47. 1886; Ketteler, Wied. Ann. 28. p. 230 und 520. 1886; Pulfrich, N. Jahrb. f. Min., vgl. Mitth. 1. p. 193. Anm. 1.

mit demselben Cylinder ausgeführt werden, eine constante Lage. Man ist also im Stande, mit einer einzigen Einstellung den Brechungsexponenten zu finden.

Verzichtet man darauf, eine empirische Theilung am Theilkreis anzubringen, welche den Exponenten sofort angibt, ferner auf die Anwendung einer fertigen Tabelle, so geschieht die Berechnung wieder nach der Formel:

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2 i_\lambda},$$

worin $N$ den Exponenten des Cylinders für diejenige Farbe ($\lambda$) bedeutet, für welche die Messung des Winkels $i$ erfolgte.

Unter Voraussetzung der Mascart'schen Zahlen für Quarz, sowie der bekannten Exponenten eines bereits früher erwähnten Glasprismas wurden für die sieben in der Tabelle zusammengestellten Spectrallinien folgende Werthe erhalten:

Exponenten des Cylinders.

| Linie | Wellenlänge | $N$ |
|---|---|---|
| (*A*) $Ka_\alpha$ | 0,7601 | 1,7020 |
| Li | 0,6705 | 1,7070 |
| (*C*) $H_\alpha$ | 0,6562 | 1,7083 |
| (*D*) Na | 0,5889 | 1,7151 |
| Tl | 0,5349 | 1,7228 |
| (*F*) $H_\beta$ | 0,4861 | 1,7324 |
| $Cs_\alpha$ | 0,4587 | 1,7406 |

Die fünf Linien $Ka_\alpha$, Li, Na, Tl, $Cs_\alpha$ wurden durch Verbrennen der betreffenden Salze in der Flamme des Bunsen'schen Brenners erzielt. Die Flamme stand wieder ca. 1 m weit vom Apparat entfernt hinter einem Schirm mit nicht zu grosser Oeffnung. Durch einen hinter dem Bunsen'schen aufgestellten Argand'schen Brenner wurde gleichzeitig weisses Licht in die Krystallplatte gesandt. — Zur Erzeugung des Wasserstoffspectrums bediente ich mich einer Geissler'schen Longitudinalröhre, die ebenfalls in einer Entfernung von 1 m befestigt war, und deren Licht durch eine Linse auf der Platte vereinigt wurde. Das Resultat war ein glänzendes H-Spectrum; indessen habe ich nur zeitweise die violette Linie $H_\gamma$ in Rücksicht gezogen. Auf

Anwendung von Sonnenlicht musste ich einstweilen der anhaltenden trüben Witterung wegen verzichten.

Die Spectrallinien der obigen Zusammenstellung sind gleichmässig über das Spectrum verbreitet. $Li_\alpha$ erleichtert wegen der Nähe an $H_\alpha$ die Beurtheilung des Fehlereinflusses.

Quarz parallel der Axe. (+) (Fig. 9.)

| | Ordentlicher Strahl. ↑ ↓ | | | Ausserordentlicher Strahl. ←→ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Linie | $i$ | $n$ | $\Delta$ gegen Mascart | $i$ | $n$ | $\Delta$ gegen Mascart |
| $Ka_\alpha$ | 46° 36′ | 1,5391 | −0.8 | 44° 58′ | 1,5483 | −1.8 |
| Li | 47 12 | 1,5413 | — | 45 36 | 1,5503 | — |
| $H_\alpha$ | 47 21 | 1,5418 | +0 8 | 45 44 | 1,5509 | +0.5 |
| Na | 48 16 | 1,5442 | +0.3 | 46 39 | 1,5533 | +0.8 |
| Tl | 49 22 | 1,5467 | — | 47 43 | 1,5559 | — |
| $H_\beta$ | 50 46 | 1,5496 | +0.6 | 48 58 | 1,5591 | −1.3 |
| $Cs_\alpha$ | 52 3 | 1,5517 | — | — | — | — |

Kalkspath parallel der Axe. (−) (Fig. 10.)

| | Linie | $i$ | $n$ | Differenz gegen Rudberg | Differenz gegen Mascart |
|---|---|---|---|---|---|
| α-Monobromnaphtalin Zimmertemperatur ca. 10° Cels. | Li | 25° 37′ | 1,6513 | — | — |
| | Na | 25 2 | 1,6621 | — | — |
| | Tl | 24 33 | 1,6722 | — | — |
| Kalkspath ord. Strahl ↑ ↓ | Durchschnitt | 25° 28′ | — | — | — |
| | Na | 25 54 | 1,6585 | ± 0 | +0.4 |
| | Tl | 26 48 | 1,6628 | — | — |
| | $H_\beta$ | 27 59 | 1,6677 | +3.2 | +2.3 |
| Kalkspath extraord. Strahl ← → | Li | 57° 32′ | 1,4839 | — | — |
| | $H_\alpha$ | 57 39 | 1,4848 | −2.5 | −0.6 |
| | Na | 58 48 | 1,4865 | −1.5 | −0.5 |
| | Tl | 60 11 | 1,4884 | — | — |
| | $H_\beta$ | 61 57 | 1,4907 | +0.4 | +1.4 |

Man sieht aus den vorstehenden Tabellen, dass selbst eventuelle Fehler bis zu 5′ in der Bestimmung von $i$ den Exponenten $n$ erst in der vierten Decimale bis zu drei Einheiten unsicher machen. Bedenkt man, dass ich mit meinem Theil-

kreis 10′ direct ablesen, 2—3′ noch schätzen konnte, dass aber bei den neu hergerichteten Apparaten 1′ direct ablesbar, halbe und drittel Minuten noch bequem zu schätzen sind, und berücksichtigt ferner, dass die erwähnten Fehlergrössen nur für die verhältnissmässig ungünstigste Lage des Fernrohrs ($i$ = ca. 45°)[1]) gelten, für grössere und kleinere Austrittswinkel sich bedeutend vermindern, so leuchtet ein, dass unsere Methode die fünfte Decimale mit Leichtigkeit sicherzustellen im Stande ist. In dieser Hinsicht wetteifert der Apparat selbst mit einem besseren Spectrometer.

Natürlich ist Bedingung, dass der Exponent des Glascylinders für alle Farben mit ausreichender Schärfe bekannt sein muss, was aber durch spectrometrische Bestimmung an dem beigefügten Prisma leicht erzielt werden kann, im übrigen bei der Messung selbst beständige Controle erfährt.

Ausser Quarz und Kalkspath wurden noch folgende wasserklare Krystalle untersucht und überall die Grenzen haarscharf gesehen:

1. a) Eine rechteckige Gypsplatte zum Erwärmen bestimmt, senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffen; b) eine runde Gypsplatte parallel zur optischen Axenebene (vgl. p. 492).

2. Arragonit von Böhmen.
3. Baryt von England.
4. Apophyllit von Tyrol.
5. Phenakit vom Ural.
6. Glimmerplättchen.

} in Form von unregelmässigen Platten.

Einen besseren Ueberblick als die Tabellen bietet die Zusammenstellung der Grenzcurven in Fig. 10. — Wie man sieht, waren für Arragonit $\beta$ und $\gamma$ und für Phenakit $o$ mit Monobromnaphtalin, welches ich für Exponenten bis herauf zu 1,65 als eine sehr angenehme und handliche Flüssigkeit empfehlen kann, die fraglichen Grenzcurven nicht zu erreichen. Die von Hrn. Abbe für höhere Exponenten vorgeschlagene Substanz, Arsenbromür ($N_{D(24^0)} = 1{,}781$) ist „oberhalb 20—28° eine fast farblose, ölige, nicht flüchtige, chemisch

1) Vgl. die Fehlerrechnung I. Mittheilung. p. 204.

anscheinend indifferente" Flüssigkeit. Unterhalb der bezeichneten Temperatur erstarrt die etwas roth gefärbte Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse. Leider habe ich keine bessere Flüssigkeit ausfindig machen können, die sich durch einen so hohen Brechungsexponenten auszeichnet, ohne an anderen Uebelständen zu leiden. Bei Arsenbromür ist das Arbeiten mit einer giftigen Flüssigkeit in einem stark geheizten Zimmer gerade nicht angenehm. Ich habe schliesslich Phosphor in Schwefelkohlenstoff ($N = 1{,}71$) für Arragonit $\beta$ und $\gamma$ verwandt. Die Grenzen erschienen indess nicht recht scharf, welches wohl durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs am Rande und die dadurch bedingte ungleiche Aenderung der Schicht seine Erklärung findet.

Zum Vergleich habe ich die Messungen anderer Herren hinzugefügt. Infolge der Verschiedenheiten und der Fundorte der Krystalle variiren die Exponenten oft beträchtlich.

Den Bestimmungen für $H_\alpha$ und $H_\beta$ bei Gyps und Topas (Tab. 7) lege ich kein grosses Gewicht bei. Dieselben sind offenbar zu gross gerathen.

Tabelle 1.
Gyps ($t = 14^0$ C.) (+)

| Linie | $\alpha$ ↔ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,5172 | 1,5190 | 1,5260 |
| $H_\alpha$ | 1,5184* | 1,5203* | 1,5273* |
| Na | 1,5200 | 1,5220 | 1,5292 |
| Tl | 1,5221 | 1,5246 | 1,5315 |
| $H_\beta$ | 1,5268 | 1,5288* | 1,5357* |
| nach Ångström (19°) | | | |
| $D$ | 1,5206 | 1,5227 | 1,5297 |
| nach v. Lang (16,8°) | | | |
| $D$ | 1,5207 | 1,5228 | 1,5305 |
| nach Quincke | | | |
| $D$ | 1,5201 | 1,5230 | 1,5294 |
| nach F. Kohlrausch | | | |
| $D$ | 1,5183 | 1,5206 | 1,5280 |
| | 1,5198 | 1,5216 | 1,5289 |
| nach W. Kohlrausch | | | |
| $D$ | 1,5190 | 1,5211 | 1,5285 |

Tabelle 2.
Arragonit von Böhmen. (−)

| Linie | $\alpha$ ↕ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,5272 | 1,6766 | 1,6809 |
| Na | 1,5300 | 1,6816 | 1,6860 |
| Tl | 1,5325 | 1,6856 | 1,6908 |
| nach Rudberg | | | |
| $D$ | 1,5301.3 | 1,6815.7 | 1,6858.9 |

Tabelle 3.
Baryt von England. (+)

| Linie | $\alpha$ ↔ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,6334 | 1,6344 | 1,6450 |
| Na | 1,6368 | 1,6379 | 1,6486 |
| Tl | 1,6398 | 1,6411 | 1,6520 |
| nach Heusser | | | |
| $D$ | 1,6363 | 1,6375 | 1,6480 |

Tabelle 4.

Apophyllit von Tyrol. (—)

| Linie | $o$ ↕ | $e$ ↔ |
|---|---|---|
| Li | 1,5369 | 1,5340 |
| Na | 1,5404 | 1,5379 |
| Tl | 1,5429 | 1,5405 |
| nach F. Kohlrausch | | |
| $D$ | 1,5343 | 1,5369 |
| nach Des Cloizeaux für Ap. (Nalsoë) (+) | | |
| $D$ | 1,5317 | 1,5331 |

Tabelle 5.

Phenakit vom Ural (—).

| Linie | $o$ ↕ | $e$ ↔ |
|---|---|---|
| Li | — | 1,6495 |
| Na | — | 1,6527 |
| Tl | 1,6703 | 1,6555 |
| nach Grailich für Ph. (+): | | |
| $D$ | 1,6544 | 1,6703. |

Tabelle 6.

Glimmer (—).

| Linie | $\alpha$ ↕ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↔ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,5566 | 1,5899 | 1,5948 |
| Na | 1,5601 | 1,5936 | 1,5977 |
| Tl | 1,5635 | 1,5967 | 1,6005 |
| nach Kohlrausch: | | | |
| Na | 1,5997 | 1,5941 | 1,5997 |
| nach Matthiessen: | | | |
| Na | 1,5692 | 1,6049 | 1,6117. |

Die Messungen an gefärbten Krystallen beziehen sich auf:

7. Topas (röthlich).
8. Topas von Brasilien.
9. Turmalin (röthlich) von Kärnthen.
10. Turmalin (grün) von Sibirien.
11. Cordierit (blau).
12. Pennin (grün-roth).

} alle in Form von Würfeln

Es war die Beobachtung selbst bei dem ordentlichen Spectrum von Turmalin trotz der starken Absorption[1]) und der kleinen etwa $^1/_4$ qcm grossen Fläche eine verhältnissmässig günstige. Die Grenzen waren im gelbgrünen Theile

1) Pulfrich, Wied. Ann. 14. p. 199. 1881.

noch ziemlich scharf, zeigten aber dem Roth und Blau zu Verwaschungen. Insbesondere auch bei Pennin waren infolge der sehr starken Absorption die Grenzen verwaschen, aber immerhin noch deutlich sichtbar. Der den einzelnen Beobachtungen beigegebene Stern deutet eine Ungenauigkeit der Einstellung infolge dieses Umstandes an.

Gerade in Hinsicht der Untersuchung gefärbter Objecte möchte ich noch auf eine Thatsache aufmerksam machen, die bisher noch nicht hervorgehoben worden ist. Zu dem grossen Vortheil der Methode, eine erhebliche Menge Licht in den Krystall senden zu können, gesellt sich noch ein zweiter, der nicht weniger wichtig ist. Bekanntlich hat man es bei der Beobachtungsweise des streifend einfallenden Lichts im Gegensatz zu der Beleuchtungsart mit reflectirtem Licht mit dem schroffen Gegensatz zwischen Hell und Dunkel zu thun. Der hell erleuchtete Theil des Gesichtsfeldes verdankt seinen Ursprung den vom Object in den Cylinder partiell gebrochenen Strahlen. Dieselben werden aber (was bei dem reflectirten Lichte nicht der Fall ist), wie aus der folgenden kleinen Zusammenstellung ersichtlich, auf einen sehr kleinen Winkelraum zusammengefasst.[1]) Bei der Berechnung:

$$\sin(i+\beta) = \sqrt{N^2 - n^2 \sin^2(90^0 - \alpha)}.$$

| $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|
| 15′ | 0′ 10″ |
| 30 | 0 44 |
| 45 | 1 39 |
| 1° — | 2 53 |
| 1 30 | 6 34 |

sind die Werthe $N = 1{,}7151$ und $n = 1{,}61812$ zu Grunde gelegt.[2]) Man sieht zugleich, dass es auf einen absolut genauen Einfallswinkel von 90° nicht ankommt. —

1) Mit Rücksicht auf diese Thatsache will ich noch erwähnen, dass der obere Rand des auf der Platte vereinigten Lichtfleckes, oder die obere Kante der Platte selbst sich im Gesichtsfeld als zweite und oft scharfe Grenze (diesmal oben hell und unten dunkel) darstellt, die aber mit der eigentlichen Grenzcurve nichts zu thun hat. Zwischen beiden liegt das der beleuchteten Fläche entsprechende Lichtband.

2) I. Mittheilung p. 202 muss es heissen $i^0 = 34^0\,39'$ statt 43′.

Tabelle 7.

Topas (röthlich) (+).

| Linie | $\alpha$ ↔ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,6257 | 1,6274 | 1,6338 |
| $H_\alpha$ | 1,6260* | 1,6280 | 1,6351* |
| Na | 1,6288 | 1,6303 | 1,6369 |
| Tl | 1,6310 | — | 1,6390 |
| $H_\beta$ | 1,6369* | 1,6375* | 1,6437* |

nach Rudberg für Topas (weiss) von Brasilien:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *D* | 1,6116 | 1,6138 | 1,6211 |

nach Feussner für Topas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *D* | 1,6156 | 1,6181 | 1,6251. |

Tabelle 8.

Topas von Brasilien (+)

(weingelb).

| Linie | $\alpha$ ↔ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | 1,6275 | 1,6291 | 1,6356 |
| Na | 1,6305 | 1,6325 | 1,6387 |
| Tl | 1,6360 | 1,6351 | 1,6416 |

Tabelle 9.

Turmalin von Kärnten (−)

(röthlich).

| Linie | *o* ↕ | *e* ↔ |
|---|---|---|
| Li | 1,6304* | 1,6083* |
| Na | 1,6345 | 1,6124 |
| Tl | 1,6374 | 1,6146 |

Tabelle 10.

Turmalin von Sibirien

(grün).

| Linie | *o* | *e* |
|---|---|---|
| Li | 1,6389* | 1,6185* |
| Na | 1,6425 | 1,6220 |
| Tl | 1,6449* | 1,6240* |

nach Des Cloizeaux für T. (farblos):

| | | |
|---|---|---|
| *D* | 1,6366 | 1,6198. |

Tabelle 11.

Pennin (grün-roth) (−).

| Linie | *o* ↕ | *e* ↔ |
|---|---|---|
| Li | 1,5922 | 1,5816 |
| Na | 1,5956 | 1,5854 |
| Tl | 1,5992 | 1,5902 |

Tabelle 12.

Cordieret (blau) (+).

| Linie | $\alpha$ ↔ | $\beta$ ↔ | $\gamma$ ↕ |
|---|---|---|---|
| Li | — | — | 1,5427 |
| Na | 1,5384 | 1,5401 | 1,5438 |
| Tl | — | — | 1,5468 |

nach Des Cloizeaux:

| | | | |
|---|---|---|---|
| orange | 1,535 | 1,541 | 1,546. |

Schliesslich habe ich noch einige Beobachtungen an den natürlichen Flächen folgender Krystalle ausgeführt:

1. Schwefelsaures Kobaltoxydulkali (rothbraun).
2. Schwefelsaures Nickeloxydulkali (grün).
3. Schwefelsaures Nickeloxydulammon (grün).

Die Krystalle sind Eigenthum des chemischen Instituts zu Bonn. Hr. Prof. Zincke in Marburg hat dieselben dargestellt.

Bei allen Flächen konnte ich die dem Krystall eigenthümlichen Grenzcurven erkennen. Infolge der zum Theil starken Färbung trat der Absorptionsstreifen kräftig hervor. Das würde indess die Messung für das durchgehende Licht wenig behindert haben, wenn nur nicht die Mehrzahl der im übrigen sehr hübsch ausgebildeten Krystallindividuen für meine Zwecke etwas mangelhafte Flächen besessen hätte. Oft besteht eine solche grössere Fläche aus mehreren kleinen, die unter nahezu 180° aneinander stossen. Beim Drehen des Cylinders gibt dann jede dieser Einzelflächen ihre charakteristische Curve, die aber infolge der geneigten Lage der Fläche gegen die Cylinderfläche stets an anderer Stelle sich zeigt.

Das Nicol musste, wenn die Grenzcurve deutlich erscheinen sollte, oft so gehalten werden, dass die kurze Diagonale bald senkrecht, bald horizontal, bald in einer mehr geneigten Lage sich befand, entsprechend der Lage der natürlichen Fläche zur optischen Axenebene.

Eine Fläche bei 1. war etwas besser ausgebildet. Entsprechend den drei übereinander liegenden Grenzen erhielt ich für $n_D$ die drei Werthe 1,4941, 1,4916, 1,4988. — Zwischen ähnlichen Grössen bewegten sich die Bestimmungen für 2. und 3. — Für den Index eines in der Ebene der optischen Axe liegenden und polarisirten Strahles gibt Sénarmont[1]) für Kobaltkaliumsulfat 1,469—1,462 für Nickelkaliumsulfat 1,492—1,489 und für Nickelammonsulfat 1,498—1,500 an.

Bonn, Mitte December 1886.

1) Sénarmont, Pogg. Ann. 86. p. 64. 1854.

## VII. *Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation; von Carl Fromme.*

4. Abhandlung.

### Erklärung der in den drei ersten Abhandlungen[1]) niedergelegten Resultate.

Wenn man die Resultate, zu welchen die Untersuchung von Voltametern, einerseits mit Platin — andererseits mit Gold — oder Palladiumelectroden geführt hat, miteinander vergleicht, so erkennt man sofort, dass sie, von quantitativen Verschiedenheiten abgesehen, zum grossen Theil miteinander übereinstimmen. Daraus folgt, dass man berechtigt ist, eine Erklärung der Resultate, mögen sie nun mit einem Platin-, Gold- oder Palladiumvoltameter erhalten sein, auf die nämlichen Thatsachen oder Hypothesen zu stützen.

Als solche bezeichne ich: 1) eine Zersetzung der als Electrolyt benutzten verdünnten Schwefelsäure in H und O durch alle, auch die kleinsten electromotorischen Kräfte und 2) ein Eindringen eines oder beider Gase in die Electroden.

Was zunächst die Behauptung einer Zerlegbarkeit des Wassers durch die schwächsten Kräfte anbetrifft, so scheint es mir geradezu unmöglich, ohne Annahme derselben zu einer Erklärung der Versuchsergebnisse zu gelangen, während, wenn man sie als richtig zulässt, die meisten Resultate leicht verständlich werden; was weiter die Durchdringbarkeit der untersuchten Metalle mit Gasen angeht, so ist hinlänglich bekannt, dass vom Platin und Palladium der H occludirt wird. Dass auch Gold denselben aufnimmt, ist bis dahin noch nicht erwiesen. Ebenso ist über die Occlusion des O durch die untersuchten drei Metalle bis jetzt nichts Sicheres bekannt. Doch machen die mitgetheilten Beobachtungen

1) C. Fromme, Wied. Ann. **29.** p. 497. 1886; **30.** p. 77. 1887; **30.** p. 320. 1887.

indirect wahrscheinlich, dass der O in alle drei Metalle eindringt[1]), und dass vom Gold auch der H occludirt wird.[2])

Ich will nun zunächst nur die mit Platinelectroden erhaltenen Resultate zu erklären suchen und erst am Schlusse dieser Mittheilung auf die Versuche mit Gold und Palladium zu sprechen kommen, indem ich zeige, wie die entwickelten Vorstellungen, sei es in unveränderter, sei es in modificirter Form, auch auf die Erklärung dieser angewendet werden können.

Wenn man die als gleich gross vorausgesetzten Platinelectroden einer mit angesäuertem Wasser angefüllten Zelle mit den Polen eines Elementes von kleiner electromotorischer Kraft verbindet, so wird das Wasser zerlegt und dadurch eine Polarisation hervorgerufen, welche die electromotorische Kraft des Elementes desto schneller und um so vollkommener erreicht, je kleiner diese selbst, und je geringer der Widerstand des Kreises ist.

Von dem ausgeschiedenen Gas wird nämlich ein Theil in der Oberfläche der Electroden bleiben — und dieser allein bestimmt die Grösse der Polarisation[3]) — ein anderer wird nach aussen in die Flüssigkeit zerstreut, eventuell durch Oxydation beseitigt, und eventuell ein dritter wandert in die Electrode ein.

Infolge dieser fortdauernd erfolgenden Verluste kann die Polarisation niemals völlig die electromotorische Kraft des polarisirenden Elementes erreichen, sie nähert sich ihr

---

1) Hr. v. Helmholtz hält es ebenfalls auf Grund von Polarisationserscheinungen, Pogg. Ann. **150.** p. 488. 1873, für wahrscheinlich, dass beim Pt für den O ganz ähnliche Verhältnisse, wie für den H bestehen, und dass nur die Menge des vom Pt zu occludirenden O viel geringer ist als die des H.

2) Hierfür dürften auch die von Gouy, Compt. rend. **96.** p. 1495. 1883 beschriebenen Deformationen durch H polarisirter Goldbleche sprechen. Ebenso ist nach den Versuchen von Gouy die Occlusion des O durch Pt und Au nicht unwahrscheinlich. Ueber die mögliche Occlusion des H im Au cf. auch meine Ausführungen in den „Electrischen Untersuchungen", 3. Abh. Wied. Ann. **19.** p. 315. 1883.

3) Wie ich in der 3. Abh. in Wied. Ann. **19.** p. 315. 1883 bewiesen habe.

aber mit wachsender Zeit mehr und mehr an, weil mit der Gassättigung der den Electroden anliegenden Flüssigkeitsschichten und eventuell der Electroden selbst die Gasverluste immer geringer werden.

Die Zelle wird also dauernd von einem schwachen Strome durchflossen[1]), dessen Intensität mit allmählich wachsender Polarisation abnimmt und, nachdem ein stationärer Zustand erreicht ist, dadurch bestimmt wird, dass er in jedem Augenblicke den durch Zerstreuung und Oxydation der Ionen, sowie durch deren Einwanderung in die Electroden entspringenden Verlust ersetzt.

Schaltet man bei geschlossen bleibendem Kreise Widerstand ein, so nimmt folglich die Intensität des restirenden Stromes ab, es wird also weniger Gas abgeschieden, als zur Deckung der Verluste erforderlich ist, und daher sinkt die Polarisation. Um ebensoviel, als diese abnimmt, wächst aber die restirende electromotorische Kraft; deshalb nimmt die Intensität des restirenden Stromes sofort wieder zu, und zwar so lange, bis wieder Gleichgewicht zwischen Gewinn und Verlust an Gas eintritt. Die Intensität wird jedoch dauernd kleiner als vor der Widerstandsvermehrung bleiben, da der kleineren Polarisation entsprechend auch der Verlust durch Zerstreuung kleiner sein wird.[2])

Nach der oben gegebenen Erklärung muss es gleichgültig sein, in welchem Theile des Schliessungskreises der Widerstand liegt, ob in der eigentlichen Schliessung oder in dem polarisirenden Element: Die Polarisation erreicht immer um so weniger die polarisirende Kraft, je grösser der Gesammtwiderstand der Schliessung ist.

Sobald der Widerstand vermehrt wird, sinkt selbstverständlich sowohl die Polarisation der Anode als auch der Kathode.

---

1) Bartoli nennt ihn „corrente residua", im Folgenden mag er als „restirender Strom" bezeichnet werden, sowie die Differenz zwischen der polarisirenden electromotorischen Kraft und derjenigen der Polarisation „restirende electromotorische Kraft" heissen soll.

2) Direct wird dies durch Versuche von Bartoli, N. Cim. (3) **11.** p. 193—214. 1882, bewiesen.

Unter gewissen Umständen, welche in der ersten Abhandlung (p. 506 u. p. 525 Anm.) näher bezeichnet sind, kann die Abnahme der Hp. nach Einschaltung des Widerstandes anfangs nur gering sein und erst nach längerer Zeit ein Maximum erreichen. Im lufthaltigen Voltameter aber wird im allgemeinen die Abnahme der Hp. sogleich diejenige der Op. übertreffen, weil sie zum grossen Theile der Oxydation des H durch den O der Luft zuzuschreiben ist — welche Ursache bei jedem Widerstand mit der gleichen Stärke wirkt, während die Zerstreuung, welche vorzugsweise die Abnahme der Op. verursacht, der Grösse der Polarisation proportional geht, also mit zunehmendem Widerstand und damit abnehmender Polarisation selbst geringer wird.

Dadurch erklärt sich denn auch, dass die Abnahme der Hp. bei Einschaltung von Widerstand ($H_{0-5000}$) im lufthaltigen Voltameter eine sehr viel grössere als im luftleeren ist. Die Abnahme der Op. ($O_{0-5000}$) wurde durch Luftgehalt des Voltameters nicht merkbar beeinflusst, wenn durch 1 Chromsäureelement polarisirt wurde. Die mit dem Luftgehalt wachsenden Werthe von $O_{0-5000}$ bei 1 Daniell aber erklären sich leicht daraus, dass zunehmender Luftgehalt des Voltameters die durch 1 Daniell erzeugte Op. beträchtlich steigerte.

Wenn die Polarisirung bei kleinem Widerstand längere Zeit fortgesetzt worden ist, so sind die Electroden und die ihnen anliegenden Flüssigkeitsschichten, soweit dies bei der Kleinheit der angewendeten polarisirenden Kräfte möglich ist, mit den betreffenden Gasen gesättigt. Schaltet man dann einen grösseren Widerstand ein, so nimmt zwar auch jetzt der restirende Strom momentan ab, aber trotz der nun geringeren Gasausscheidung sinkt die Polarisation nur wenig, einestheils weil wegen des Gasgehalts der nächsten Flüssigkeitsschichten die Zerstreuung nur gering ist, andererseits weil aus den im Innern der Electroden angehäuften Vorräthen Gas an die Oberfläche tritt.

In Wirklichkeit findet wohl während langer Zeit eine sehr langsame Abnahme der Polarisation und damit eine Zunahme des restirenden Stroms statt in demselben Maasse,

als das Innere der Electroden gasfreier wird, sodass ein stationärer Zustand erst spät erreicht werden würde. Dass aber nur ein grösserer Gasgehalt der Electroden und der anliegenden Flüssigkeitsschichten die Ursache der hohen Polarisationswerthe trotz grossem Schliessungswiderstand ist, geht daraus hervor, dass sofort wieder kleinere Werthe eintraten, als der Kreis eine Zeit lang unterbrochen gewesen war.

Bei der Polarisirung eines luftleeren Voltameters durch 1 Daniell war eine starke Zunahme des Verhältnisses der Polarisationen O/H mit der Zeit gefunden worden. Die Zunahme war kleiner bei Luftgehalt des Voltameters und überhaupt bei Polarisirung durch 1 Chromsäureelement, vorausgesetzt dass continuirlich, ohne zeitweilige Unterbrechung des Kreises, polarisirt wurde. War unter Wirkung eines Daniell O/H auf einen gewissen Werth gestiegen, so trat nach einer beliebig langen Unterbrechung bei neuer Polarisirung zunächst wieder ein kleinerer Werth auf, während wenn die polarisirende Kraft 1 Chromsäureelement war, O/H infolge einer mässig langen Polarisirung nur wenig zunahm, dagegen sofort einen bedeutend grösseren Werth aufwies, wenn nach einer kurzen Unterbrechung von neuem polarisirt wurde. Nach einer längeren Unterbrechung hatte auch bei 1 Chromsäureelement O/H zunächst wieder einen kleineren Werth angenommen.

Es ergibt sich hieraus, dass die Aenderung, welche O/H infolge einer zeitweisen Unterbrechung der Polarisirung durch 1 Chromsäureelement erfährt, von mehr als einer Ursache abhängt.

Erstens bestimmt sich, wie der Versuch zeigte, der Werth von O/H während einer Polarisirung durch das Verhältniss, in welchem die Polarisationen der Electroden unmittelbar vor der Polarisirung zu einander stehen.

Deshalb kann, wenn während der Unterbrechung die Hp. auf einen kleinen Werth gesunken, die Op. aber noch gross ist, bei neuer Polarisirung durch 1 Chromsäureelement O/H einen grösseren Werth annehmen. Nach einer längeren Unterbrechung unterscheiden sich die Werthe der Hp. und der Op. immer viel weniger voneinander. Deshalb tritt in

diesem Falle auch bei 1 Chromsäureelement zunächst wieder ein kleinerer Werth von O/H auf. Die Annäherung beider Electroden an den neutralen Zustand stellt eben nahezu auch die bei der ersten Polarisirung stattgefundenen Verhältnisse wieder her.

Um die zweite Ursache zu erkennen, wollen wir die Frage so stellen: Welches ist der Grund für die Abnahme der Hp. und die gleichzeitige Zunahme der Op. während einer continuirlich fortgesetzten Polarisirung?

Die Versuche des 9. Abschnitts der 1. Abhandlung zeigten, dass — ich beziehe mich auf ein luftleeres Voltameter — die Erscheinung auf Kräfte zwischen etwa 0,8 Daniell und 1,6 Daniell beschränkt oder wenigstens, da alle Kräfte, mit Ausnahme der kleinsten, schon polarisirte Electroden vorfanden, dass sie in dem bezeichneten Intervall am deutlichsten ist.

Zu einer Erklärung gelangt man durch die Annahme, dass bei den genannten Kräften von einer oder von beiden Electroden electrolytisch ausgeschiedenes Gas occludirt wird. Wir wollen zuerst zu entscheiden suchen, ob beide Electroden Gas occludiren, oder ob nur eine und welche von beiden?

Da jedoch über die Occludirbarkeit des H wohl kaum ein Zweifel herrschen wird, so fragt sich nur, ob auch der nascirende O vom Pt occludirt wird?

Dies glaube ich auf Grund der mitgetheilten Versuche bejahen zu müssen. Dafür spricht z. B. die Thatsache, dass wenn bei 1 Daniell die Richtung der Polarisirung umgekehrt wurde, an der früheren Anode zwar eine Hp. erschien, diese sich aber, als bald darauf unterbrochen wurde, in eine Op. verwandelte.

Hier kommt also nach Verschwinden der zweiten Hp. die erste Op. wieder zum Vorschein, und wenn wir daher schon annehmen, dass der H ins Pt eindringt, so werden wir die gleiche Eigenschaft auch dem O zuertheilen müssen.

Wenn man ferner nur sehr kurze Zeit durch 1 Chromsäureelement in einer Richtung, sodann während kürzerer oder längerer Zeit in der entgegengesetzten Richtung polarisirte, so zeigte bei Unterbrechung des Kreises diejenige

Electrode, welche zuletzt als Kathode gedient hatte, zwar zuerst eine hohe Hp., aber später wieder eine Op. an.

Aus diesen und anderen Gründen scheint mir die Annahme gestattet zu sein, dass der O im nascirenden Zustand in das Pt eindringt.[1]) Da nun auch der H, wie bekannt, vom Pt occludirt wird, so entsteht die Frage, welches der beiden Gase durch sein Eindringen in die Electrode als die Ursache für die Zunahme von O/H anzusehen sei, resp. ob beide an derselben Schuld sind?

Die Versuche des 9. Abschnittes machen es, wie dort schon auseinander gesetzt, in hohem Grade wahrscheinlich, dass wenn jede Kraft nur eine kurze Zeit auf neutrale Electroden gewirkt hätte, Hp. und Op. nach einem sehr viel einfacheren Gesetz mit zunehmender Kraft ansteigen würden, als sich bei langer Wirkung ergeben hat. Hieraus lässt sich dann schliessen, dass die Abnahme der Hp. und die Zunahme der Op. während der Dauer einer Polarisirung auf Ursachen beruht, welche dem Wesen der galvanischen Polarisation fern liegen. Als solche betrachte ich eben das Einwandern der electrolytischen Gase in die Electroden, welches somit bei einer polarisirenden Kraft von etwa 0,8 Daniell beginnen und bei etwa 1,6 Daniell beendigt sein würde.[2]) Ich habe jedoch schon bemerkt, dass es bei meiner Beobachtungsmethode, bei welcher, um die Dauer einer Beobachtungsreihe nicht über die Maassen zu verlängern, die grössere Kraft auf die kleinere fast unmittelbar folgte, unentschieden bleibt, ob nicht auch bei ausserhalb der bezeichneten Grenzen liegenden Kräften eine geringe Zunahme von O/H, also nach der obigen Annahme eine geringe Occlusion von Gas eintrat.

1) Ob der O, auch wenn er sich nicht in statu nascendi befindet, vom Pt occludirt wird, ist bis dahin nicht zu entscheiden. Eine electromotorische Aenderung des Pt bringt zwar solcher O nicht hervor, im Gegensatz zum H, aber der Grund dafür liegt ja auch nicht nothwendig in einer mangelnden Molecularanziehung des Pt und des O, sondern vielleicht in der mangelnden Activität solches O.

2) Nach Hrn. v. Helmholtz Berl. Monatsber. 1880. p. 285 und 1883. p. 647 — würde die Einwanderung des H in Pt. bei etwa 1 Daniell beginnen.

Bei Kräften > 1,6 Daniell findet ja sicher Occlusion in dem Falle statt, dass kleinere Kräfte vorher nicht gewirkt haben, und denkbar wäre dies auch dann noch, wenn die Grösse der Kraft ganz allmählich und langsam bis 1,6 Daniell gesteigert würde. Denn wenn Gas in grösserer Menge ausgeschieden wird, braucht sich nach der folgenden Erklärung die Occlusion nicht nothwendig in einer Aenderung der Einzelpolarisationen zu äussern.

Angenommen nun, dass in dem genannten Intervall von Kräften oder wenigstens vorzugsweise in demselben der Vorgang der Occlusion stattfindet, und zwar sowohl des O in der Anode als des H in der Kathode, so würde mit zunehmendem O-Gehalt der Anode deren Polarisation zu- und, da die Summe der Einzelpolarisationen der polarisirenden Kraft sehr nahe gleich ist, die Polarisation der Kathode abnehmen müssen. Zugleich aber würde auch infolge zunehmenden H-Gehaltes der Kathode deren Polarisation ab- und damit diejenige der Anode zunehmen.

Um zu entscheiden, ob das Verhältniss der Einzelpolarisationen O/H sowohl durch einen O-Gehalt der Anode als auch unabhängig von demselben durch einen H-Gehalt der Kathode im gleichen Sinne beeinflusst wird, stellte ich die in Tab. 13 der 1. Abh. beschriebenen Versuche an, bei welchen vor dem Beginne der Polarisirung schon eine der Electroden mit Gas beladen war. Bei denselben schien in der That ein Gasgehalt sei es der Anode oder der Kathode auf O/H die gleiche Wirkung auszuüben, nämlich die Polarisation der Anode zu erhöhen und die der Kathode zu vermindern.

Aber der dauernde Theil dieser Wirkung war, wie a. a. O. gezeigt, doch so gering, dass ich die Versuche als nicht entscheidend betrachten möchte für die Frage, ob die Zunahme von O/H bei continuirlicher Wirkung einer zwischen 0,8 Daniell und 1,6 Daniell liegenden polarisirenden Kraft gleichzeitig Folge einer Ansammlung von H in der Kathode und von O in der Anode ist.

Est ist auch nicht gerade wahrscheinlich, dass die Occlusion des H und des O sich bei den gleichen Kräften voll-

zieht, aber auch nicht nothwendig, anzunehmen, dass beide Vorgänge, wenn sie auch gleichzeitig stattfinden sollten, gleichviel Einfluss auf die Zunahme von O/H ausüben.

Man kann deshalb versuchen, die Erklärung dieser Zunahme auf die Occlusion nur eines Gases zu gründen. Ich entscheide mich für den H, einestheils weil die Occludirbarkeit des H im Pt eine feststehende Thatsache ist, anderentheils weil ich nicht einsehe, wie sich ausschliesslich aus der O-Occlusion die Zunahme von O/H ableiten lässt, und erkläre daher folgendermaassen:

Wenn man die Pole etwa eines Daniell'schen Elements mit den Electroden eines Voltameters, welches als luftleer und polarisationsfrei vorausgesetzt werden möge, verbindet, so entsteht in kurzer Zeit eine Polarisation, welche der electromotorischen Kraft des Elements fast gleich kommt, und deren Kathodentheil in dem vorausgesetzten Falle den Anodentheil übertrifft. Der restirende Strom sinkt also in kurzem auf einen sehr kleinen Werth.

Die Polarisation der Kathode erreicht schnell ein Maximum, sie beginnt wieder abzunehmen, sobald die Occlusion des H anfängt, und zugleich der restirende Strom hinreichend gesunken ist. Wenn nun infolge der H-Occlusion die Polarisation der Kathode ein wenig abnimmt, so wächst der restirende Strom etwas, scheidet also mehr Gas aus. Der im Ueberschuss ausgeschiedene O vergrössert die Polarisation der Anode, während der im Ueberschuss ausgeschiedene H wieder occludirt wird u. s. f.

Die Einwirkung der H-Occlusion auf die Polarisation der Kathode während der Wirkung einer polarisirenden Kraft ist aber eine zweifache: Erstens wird der Oberfläche der Kathode eine gewisse H-Menge entzogen und dadurch direct die Polarisation herabgesetzt; zweitens wird durch den occludirten H die Kathode derart verändert, dass der durch den restirenden Strom ausgeschiedene H schwächer electromotorisch wirkt, etwa dadurch, dass er eine stärkere Zerstreuung erleidet.

Denn wollte man nur die erste Art der Einwirkung zulassen, so bliebe unverständlich, weshalb bei längerer Dauer

der Polarisirung und also wohl nachlassender Occlusion die Polarisation der Kathode nicht wieder wachsen sollte. Auch würde man dann erwarten müssen, dass 1 Daniell, wenn es auf ein lange Zeit durch 1 Chromsäureelement polarisirtes Voltameter wirkt, der Kathode eine grosse und nicht, wie beobachtet, eine kleine Polarisation mittheilte, weil nach langer Wirkung eines Chromsäureelements das Daniell kaum noch H zur Occlusion bringen wird. Die letztere Behauptung stützt sich auf die Thatsache, dass 1 Daniell, nach 1 Chromsäureelement polarisirend, sofort und dauernd einen viel grösseren Werth von O/H hervorbrachte, als selbst durch sehr lange Polarisirung mit 1 Daniell allein zu erreichen war. Es wird eben die electromotorische Kraft eines Chromsäureelementes eine viel stärkere Beladung der Kathode mit H bewirken, als diejenige eines Daniells.

Der grosse Werth, auf welchen bei luftleerem Voltameter und der Kraft eines Daniells die Hp. an einer möglichst neutralen Electrode anfangs in sehr kurzer Zeit ansteigt, wird durch eine ungehinderte Condensation — wenn dieser Ausdruck hier gestattet ist — des H an der Oberfläche der H-freien Electrode verursacht.

Ist die Voltameterflüssigkeit dagegen lufthaltig, so wird ein Theil des ausscheidenden H sofort oxydirt und dadurch der Anfangswerth der Hp. herabgesetzt. Es nimmt daher der restirende Strom langsamer ab und scheidet mehr Gas aus. Aber während der H an der Kathode grossentheils durch Oxydation wieder beseitigt wird, steigert der in grösserer Menge ausgeschiedene O die Polarisation der Anode, und daher erhält diese schon in den ersten Momenten der Polarisirung das Uebergewicht.[1]) Auch beim lufthaltigen Voltameter nimmt infolge der H-Occlusion die Hp. mit der

1) Es möge hier die Bemerkung Platz finden, dass bei Polarisirung eines lufthaltigen Voltameters durch 1 Daniell das Einblasen von Luft gegen die Kathode deren Polarisation verminderte, aber diejenige der Anode um ebensoviel erhöhte, ferner, dass bei Füllung des Voltameters mit verdünnter $HNO_3$ die Hp. zwar sehr klein, die Op. aber desto grösser war, sodass auch hier die Gesammtpolarisation der electromotorischen Kraft des Daniells etwa gleichkam.

Zeit ab und die Op. zu, aber da die verfügbare H-Menge durch Oxydation verringert wird, so wird der H nur in kleinerer Menge occludirt werden. Bei einer grösseren polarisirenden Kraft — 1 Chromsäureelement — steigt auch im luftleeren Voltameter die Polarisation der Kathode in den ersten Momenten der Polarisirung zu einem im Vergleich zur Op. weniger hohen Werthe an, weil die lebhaftere Occlusion das Pt rasch mit H beladet, und im lufthaltigen Voltameter macht sich der Einfluss des oxydirenden O deshalb weniger bemerkbar, weil der restirende Strom stärker ist, und daher fortwährend eine lebhaftere H-Abscheidung stattfindet. Aber wirkungslos ist auch bei 1 Chromsäureelement der O der Luft nicht, denn er setzt auch hier die Polarisation der Kathode herab und steigert diejenige der Anode, wie am besten die Curven 1. Abh. Fig. 18 zeigen, welche H/O als Function der polarisirenden Kraft darstellen, und von denen die für Luftgehalt des Voltameters geltende durchaus tiefer als die für Luftleere geltende liegt, desto tiefer, je kleiner die polarisirende Kraft ist.

Wenn man, sei es bei 1 Daniell oder bei 1 Chromsäureelement, die Richtung der Polarisirung umkehrte, so fand sich die Hp. immer kleiner und wachsend, die Op. aber grösser als vorher und zunehmend. War nun, wie das bei 1 Daniell namentlich bei lufthaltigem Voltameter und meist auch bei 1 Chromsäureelement zutraf, die Hp. kleiner als die Op., so wird man versuchen können, das Eintreten eines noch grösseren Unterschieds zwischen beiden bei Umkehrung der Richtung ausschliesslich aus der verschiedenen Grösse der im Augenblick der Umkehrung vorhandenen Polarisationen abzuleiten. Das ist aber nicht mehr möglich, wenn (Tab. 19) die Hp. vor der Umkehrung viel grösser als die Op. war, und trotzdem nach derselben nur eine kleine, jedoch zunehmende Hp. und eine grosse Op. sich zeigte.

Man ersieht also hieraus, dass der Effect der Umkehrung nicht allein durch den Gasgehalt der Oberflächenschicht der Electroden, von welchem die Grösse einer Polarisation abhängt, sondern auch, sei es durch denjenigen der tieferen Schichten oder durch den Zustand, in welchem sich H und

O im Innern befinden, bestimmt wird. Dass man diese beiden Annahmen zu gleicher Zeit machen muss, geht aus dem gleich näher zu besprechenden Versuche, Tab. 20, hervor.

Setzen wir deshalb voraus, dass der H eine festere Verbindung mit dem Pt eingeht, als der O, so wird sich wegen der grösseren Leichtigkeit, mit welcher der O vom Pt auch wieder abgegeben wird, an einer O-haltigen Electrode zunächst nur eine kleine Hp. entwickeln können, während der Ausbildung einer hohen Op. selbst ein grosser H-Gehalt der Electrode, wie auch Tab. 20 zeigt, nicht im Wege steht.

Mit Erschöpfung des O-Vorraths der Kathode wird natürlich die Hp. zunehmen. An der Anode dagegen nimmt die sofort aufgetretene hohe Op. nicht zu, weil bei sinkender Intensität des restirenden Stromes bald dem Gewinn der Electrode an O der Verlust das Gleichgewicht halten wird. Die Op. bleibt vielmehr entweder etwa constant — wie bei 1 Daniell beobachtet wurde — oder sie nimmt ab, wie bei 1 Chromsäureelement gefunden. Die Ursache dieses Unterschiedes zwischen 1 Daniell und 1 Chromsäureelement liegt wohl in dem bei 1 Chromsäureelement grösseren Gehalt der Electrode an H, welcher allmählich austritt und sich mit dem ausscheidenden O verbindet.

Wenn, wie in Tab. 20 bei Polarisirung durch 1 Daniell, die Kathode neutral ist, die Anode aber eine hohe Hp. besitzt, so wird, da an letzterer der ausgeschiedene O sich mit dem in der Oberflächenschicht enthaltenen H verbindet, die Op. zunächst klein bleiben, während an der neutralen Kathode bei grosser und langsam sinkender Stärke des restirenden Stromes rasch eine bedeutende H-Polarisation auftritt.

Diese muss aber aus zwei Gründen wieder abnehmen. Denn erstens wird an der Oberfläche der Anode der vorhandene H, welcher aus dem Innern nur langsam Zufluss erhält, allmählich durch O ersetzt, die Op. steigt also, und damit sinkt der restirende Strom. Sobald dieser aber der Kathode nicht mehr soviel H zuführt, als zur Deckung der Verluste erforderlich ist, nimmt deren Polarisation ab. Zweitens dringt der anfangs in grösserer Menge an der Kathode ausgeschiedene H allmählich ins Innere ein und

befördert auch dadurch, wie früher gezeigt, die Abnahme der Hp. und folglich die Zunahme der Op.

Die Beobachtung, dass die Electroden, wenn sie nach Polarisirung durch 1 Daniell in leitender Verbindung gehalten werden, beide eine merklich gleiche Op. annehmen, lässt sich wohl zum Theil aus der verschiedenen Grösse der Hp. und Op., von denen bei 1 Daniell die letztere gewöhnlich die viel grössere ist, erklären; aber doch nicht ausschliesslich. Denn sonst müsste man wohl erwarten, dass bei Entfernung des Daniells aus dem Schliessungskreise die Polarisation an beiden Electroden sich etwa um gleichviel änderte; thatsächlich überwog aber die Aenderung an der Kathode die an der Anode immer bedeutend.

Ich schliesse deshalb, dass der Vorgang des Verschwindens einer Polarisation bei verbundenen Electroden nicht allein von der Gasbeladung der Oberflächen, sondern wesentlich auch noch von derjenigen des Innern abhängt. Diese wird denn auch verursachen, dass nach Polarisirung durch 1 Chromsäureelement an den verbundenen Electroden zuerst eine kleine Hp. erschien, wenn auch vorher Hp. < Op. gewesen war.

Wie sehr indes auch bei 1 Chromsäureelement der Gehalt der Oberflächen an H und O, welcher die augenblickliche Grösse einer Polarisation bestimmt, Grösse und Vorzeichen der Polarisationen beeinflusst, welche nach Entfernung des Chromsäureelementes an den verbundenen Electroden auftreten, beweist die Beobachtung, dass beide keine Hp., sondern sofort eine hohe Op. zeigen, wenn man sie nicht sogleich nach Ausschaltung des Chromsäureelements, sondern erst dann mit einander verbindet, wenn die Hp. gegen die Op. klein geworden ist.

Wenn man, nach Polarisirung durch 1 Daniell, die Verbindung der Electroden nach einiger Zeit wieder unterbricht, so hört an der Kathode die O-Abscheidung auf, und die an derselben bestehende Op. muss daher stärker abnehmen. Dagegen muss an der Anode zunächst eine Zunahme der Op. erfolgen, weil an ihr nun kein H mehr abgeschieden

werden wird, und aus dem Innern neuer O der Oberfläche zufliesst.

Während aber hier die durch den Polarisationsstrom an der Kathode erzeugte Op. in absehbarer Zeit nicht zu verschwinden scheint, tritt, wenn die Polarisationen durch 1 Chromsäureelement erzeugt waren, an jeder Electrode nach Aufhebung ihrer Verbindung sofort wieder die ursprüngliche Polarisation hervor. Die Ursache wird sein, dass durch 1 Chromsäureelement das Innere beider Electroden stärker mit Gas beladen worden war, als durch 1 Daniell.

Wenn die neutralen Electroden des Voltameters von verschiedener Grösse sind, so scheidet eine polarisirende Kraft an der kleineren Electrode das Gas in grösserer Dichte ab. Da nun der Versuch zeigt, dass die Polarisation einer Electrode desto grösser wird, je mehr ihre Fläche abnimmt, — während zugleich die Polarisation der anderen, ihre Grösse nicht ändernden, um ebensoviel sinkt —, so ist damit bewiesen, dass die Polarisation, sei sie Hp. oder Op., mit der Dichtigkeit, mit welcher das Gas an der Electrode abgeschieden wird, wächst.

Ich will im Anschluss hieran auf eine Frage aufmerksam machen, zu deren Beantwortung das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial leider nicht genügt, auf die Frage nämlich, ob vielleicht das Gebiet der polarisirenden Kräfte, bei welchen der H und eventuell auch der O vom Pt occludirt werden, mit Variation der Dichtigkeit der Gasausscheidung, also mit Aenderung der Grösse der Electroden sich verschiebt?

Es erübrigt jetzt noch, einen Versuch zur Erklärung derjenigen Erscheinungen zu machen, welche beim Verschwinden der Polarisationen im geöffneten Kreise beobachtet wurden, und zwar möge zunächst die Erscheinung des bald verzögerten, bald beschleunigten Verschwindens einer Polarisation besprochen werden.

Die Hp. zeigte ein Minimum und ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit vorzugsweise nach einer Polarisirung durch 1 Chromsäureelement, und zwar sowohl nach einer kürzeren als nach einer längeren, ferner aber auch dann,

wenn an der Kathode zuvor während einer kurzen Zeit O abgeschieden war.

Man wird sich nun zuerst fragen müssen, ob der Eintritt eines Maximums der Abnahmegeschwindigkeit in allen Fällen auf der gleichen Ursache beruht?

Diese Frage ist, wie ich glaube, zu verneinen. Denn da ein Maximum sowohl bei kleinem als bei grossem H-Gehalt der Kathode beobachtet wurde, als auch dann, wenn die Kathode im Innern O-haltig war[1]), und der H sich auf die Oberflächenschicht beschränkte, so würde ich mir unter Voraussetzung der gleichen Ursache in allen drei Fällen nur vorstellen können, dass mit zunehmendem Gehalt der Kathode an H die Deutlichkeit der Erscheinung, d. h. der absolute oder relative Unterschied der grössten Abnahmegeschwindigkeit und der kleinsten stetig zu- oder abnähme. Das ist aber, wie die Beobachtungen mit dem Voltameter I am deutlichsten zeigten, durchaus nicht der Fall. Denn da trat ein deutliches Maximum auf, wenn der Kathode vorher eine Op. mitgetheilt war; es zeigte sich dagegen nicht, wenn die O-freie Kathode kurze Zeit durch 1 Chromsäureelement polarisirt worden war, und es trat wieder auf, wenn die Polarisirung längere Zeit gewährt hatte.

Deshalb bin ich der Meinung, dass jedenfalls demjenigen Maximum, welches die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. nach einer kurzen O-Beladung der Kathode zeigte, und demjenigen, welches nach sehr langer H-Abscheidung beobachtet wurde, verschiedene Ursachen untergelegt werden müssen. Das häufig schon nach sehr kurzer und nur normaler Polarisirung gefundene Maximum will ich vorläufig von der Besprechung ausschliessen.

Was zunächst das bei reichlichem H-Gehalt der Kathode beobachtete, bald langsamere, bald raschere Absinken der Hp. betrifft, so ist vielleicht folgende Vorstellung nicht unzulässig.

Man nimmt an, dass das Verhältniss, in welchem Pt und H eine Verbindung eingehen, kein festes ist. Dann wird

1) Was durch baldiges Wiederauftreten der vorhergegangenen Op. bewiesen wird.

auch, wenn man die Polarisirung unterbricht, der Zerfall der Verbindung nicht auf einmal, sondern nur allmählich erfolgen, und dieser Process könnte mit variabler Geschwindigkeit fortschreiten, weil gewisse Verbindungsverhältnisse stabiler sind als andere. Es würden dann in die Perioden rascherer Dissociation Minima, in die langsamerer Maxima der Abnahmegeschwindigkeit fallen.

In derselben Weise wäre, indem man die Möglichkeit einer Verbindung mit dem Pt auch für den O annimmt, auch das bald langsamere, bald raschere Absinken einer Op. zu erklären.

Doch gelangt man zu einer Erklärung der Beobachtungen auch, wenn man die Frage der Verbindung des in die Electroden eindringenden H- oder O-Gases mit dem Pt als eine offene behandelt und nur annimmt, dass die Bewegung eines Gases im Pt durch den Unterschied im Gasgehalt aufeinander folgender Schichten bestimmt wird und selbstverständlich allein in der Richtung abnehmenden Gasgehalts erfolgt.

Solange also das Voltameter mit dem polarisirenden Element in Verbindung steht, bewegt sich das Gas, H oder O, von der Oberfläche nach dem Innern der Electrode hin. Wird das Element entfernt, so bleibt, ausser in den obersten Schichten, eine schwache, nach innen gerichtete Bewegung zunächst noch bestehen. Indem nun die gasreiche Oberflächenschicht infolge von Zerstreuung und eventuell Oxydation sofort eine grössere Menge Gas abgibt, sinkt ihr Gasgehalt unter denjenigen der nächst tieferen Schicht. Daher gibt diese an die Oberflächenschicht Gas ab, während sie selbst darauf wieder von der unter ihr liegenden empfängt. Es stellt sich so in den oberen Schichten ein Gasstrom her, welcher vom Innern nach der Oberfläche geht, während in den tieferen Schichten vielleicht noch ein schwacher Strom in umgekehrter Richtung fliesst. Die Grenze zwischen beiden bildet eine Schicht maximalen Gasgehalts, welche sich fortwährend nach innen verlegt, sodass immer mehr Schichten in den nach der Oberfläche gehenden Strom gezogen werden.

Die Ursache für das Auftreten eines Maximums der Abnahmegeschwindigkeit liegt nun in der langsamen Be-

wegung des H im Pt, welche bewirkt, dass der Verlust, welchen die Oberfläche in der ersten Zeit nach der Unterbrechung erleidet, nur zum sehr kleinen Theil durch Zufluss von Gas aus dem Innern gedeckt wird. Indem aber der Gasgehalt der Oberfläche gleich anfangs beträchtlich sinkt, während er in den tieferen Schichten noch fast seinen ursprünglichen hohen Werth besitzt, erhält der Gasstrom bald ein so starkes „Gefälle", dass infolge lebhafteren Zuflusses von Gas, verbunden mit der nun schwächeren Zerstreuung an der Oberfläche, die Abnahmegeschwindigkeit der Polarisation nun auf einen kleinen Werth sinkt. Doch behält sie denselben nur kurze Zeit. Denn infolge des lebhaften Gasabflusses und der daraus sich ergebenden rascheren Verlegung der Schicht mit grösstem Gasgehalt nach dem Innern nimmt das Gefälle wieder stärker ab, die Oberfläche erhält daher aus dem Innern weniger Gas, als zur Aufrechterhaltung der noch relativ hohen Polarisation erforderlich wäre, und die Folge ist, dass die Polarisation wieder rascher abzunehmen beginnt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der geschilderte Vorgang sich öfters wiederholt, womit dann auch mehrfache Maxima der Abnahmegeschwindigkeit, wie sie bei Au und Pd beobachtet sind, ihre Erklärung fänden.

Je kürzer die Dauer der Polarisirung war, desto rascher nimmt der Gasgehalt von der Oberfläche nach dem Innern hin ab, desto eher wird also auch ein Maximum des Gefälles eintreten. So erklärt sich, dass nach einer kürzeren Polarisirung das Minimum und das Maximum auf grössere Polarisationswerthe und damit auch früher fallen.

Da beim Verschwinden der Op. ebenfalls ein Minimum und ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit beobachtet wurde, so muss man — was auch schon aus anderen Beobachtungen geschlossen wurde — annehmen, dass der O gleich dem H in das Pt eindringt. Dabei findet die Thatsache, dass es beim Verschwinden der Op. weniger leicht zur Bildung eines Maximums kommt, ihre Erklärung durch die Annahme, mit deren Hülfe schon andere unterscheidende Merkmale einer Hp. und einer Op. erklärt wurden, dass nämlich der O leichter als der H im Pt beweglich ist, resp.

leichter aus der Verbindung mit dem Pt austritt. Denn bei grösserer Beweglichkeit des occludirten Gases werden Unterschiede im Gasgehalt aufeinander folgender Schichten, welche als die Ursache des Maximums angesehen wurden, nur in geringerem Maasse auftreten können.

Ich komme nun zu den Beobachtungen, bei welchen die Hp. anfangs nur sehr langsam abnahm und später ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit zeigte. Es trat dies ein, wenn zuvor die Kathode während kurzer Zeit mit O beladen worden war. In diesem Falle enthielt also zuerst das Pt bis zu einer gewissen Tiefe O. Der dann durch eine kurze Polarisirung abgeschiedene H wird theilweise durch den vorhandenen O oxydirt — wodurch der beobachtete, etwas zu kleine Werth der Hp. sich erklärt — und dringt daher nur bis zu geringer Tiefe in die Electrode ein. Die Kathode enthält also, vorausgesetzt, dass die Dauer der normalen Polarisirung nicht ganz erheblich grösser als die der anomalen war, in den obersten Schichten H, in den tieferen aber noch O. Dieser, wohl nur zum Theil durch Pt-Molecüle gebundene O wird nun, wenn die Polarisirung unterbrochen wird, seine anziehende Wirkung auf den H, welcher sich an der Oberfläche der Electrode befindet, in der Art geltend machen, dass er seine Zerstreuung verlangsamt. Es wird also der H anfänglich durch den O gebunden werden, und diese Bindung bei einem gewissen Verhältniss der beiderseitigen Gasmengen am vollkommensten sein müssen. Ist die Menge des H so gering gegen die Menge des O, dass er nur die Oberflächenschicht erfüllt, so wird infolge der unmittelbaren Berührung des O mit dem in der Oberfläche befindlichen H die Hp. nur um so rascher verschwinden. Ist andererseits durch eine längere normale Polarisirung der O weit von der Oberfläche zurückgedrängt, die Menge des O also klein gegen diejenige des H geworden, so wird die Bindung durch den O sich nur auf einen Theil des in der Oberfläche befindlichen H erstrecken, und daher mit Unterbrechung der Polarisirung sofort ein Theil der Hp. verschwinden, welcher um so bedeutender ist, je länger die Dauer der normalen Polarisirung gewesen war.

Nachdem also in den ersten Momenten schon ein kleinerer oder grösserer Theil der Hp. verschwunden ist, bleibt bei nahe vollständiger Bindung des H durch tiefer liegenden O die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. eine Zeit lang sehr klein, dann nimmt sie wieder zu, indem der O in wachsender Menge zur Oberfläche vordringt und den H oxydirt. Nach einiger Zeit überwiegt in der Oberfläche der O über den H, und dann zeigt die Electrode eine wachsende Op., welche ein Maximum erreicht und darauf mit nachlassendem O-Strom wieder abnimmt.

Wenn nun auch nach einiger Zeit nur noch eine unmerkliche Op. vorhanden ist, so kann sich trotzdem im Innern der Electrode noch eine grössere Menge O befinden. Es geht dies daraus hervor, dass, wenn man auf kurze Zeit noohmals H abgeschieden hat, nach Unterbrechung des Kreises bald wieder eine grössere Op. erscheint. Es setzt also wohl der H den noch im Pt befindlichen O wieder in eine lebhaftere Bewegung nach der Oberfläche hin.

Die starke Abnahme der Hp., welche durch eine Bewegung der Voltameterflüssigkeit hervorgerufen wird, beweist, dass die Bindung des H durch den O nur eine sehr lockere ist: Der grösste Theil des H wird von der bewegten Flüssigkeit fortgeführt, und an seine Stelle tritt herandringender O.

Es bleibt jetzt weiter die Beobachtung zu erklären, dass die — durch 1 Chromsäureelement erzeugte — Hp. auch dann mit einem Maximum der Abnahmegeschwindigkeit verschwand, wenn keine der beiden Bedingungen zutraf, nämlich weder die Polarisirung längere Zeit gewährt hatte, noch auch der kurzen Polarisirung eine O-Beladung der Kathode vorher gegangen war. Es lässt sich nun auf das Auftreten eines Maximums nach nur sehr kurzer und stets normaler Polarisirung kaum dieselbe Erklärung anwenden, welche ich von dem Maximum gegeben habe, das sich nach sehr langer Polarisirung, d. h. nach starker H-Beladung der Kathode zeigte. Dagegen gleicht der ganze Verlauf der Abnahme durchaus dem nach einer vorhergegangenen O-Beladung beobachteten, sodass die Annahme nahe liegt, das Pt be-

sitze von Hause aus einen kleinen Gehalt an O, den es möglicherweise beim Glühen aufgenommen hat.

Unter dieser Voraussetzung würde dann auch verständlich sein, weshalb beim Bewegen des Voltameters sogleich eine sehr starke Abnahme der Hp. und schliesslich der Uebergang in eine Op. erfolgte. Denn auch hier würde, ebenso wie bei der vorhergehend geschilderten Erscheinung, der O im Innern durch den H an die Oberfläche gezogen werden.

Indessen sollte man erwarten, dass durch eine mehrstündige Polarisirung aller O-Vorrath wenigstens aus den obersten Schichten des Pt entfernt und durch H ersetzt werden würde. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, indem bisweilen trotz sehr langer Polarisirung schon mehrere Minuten nach der Unterbrechung (z. B. in Tab. 37. Fig. 14 der I. Abh.) die Hp. verschwunden war, und eine Op. an ihre Stelle trat.

Es ist das eine Schwierigkeit, welche sich der Erklärung, die oben von dem Auftreten einer anomalen Polarisation an der Kathode gegeben wurde, in den Weg stellt.

Eine andere Erklärung von der anomalen Polarisation der Kathode hat F. Streintz[1]) gegeben, von welchem die erste Beobachtung dieser Erscheinung herrührt. Streintz wies dieselbe nach, sowohl wenn er die Entladung von Leydener Flaschen, als auch wenn er den Strom dreier Daniells durch das Voltameter geschickt hatte; doch war es nöthig, die Zahl der Entladungen oder die Dauer des Stroms um so grösser zu wählen, je grösser die Electrodenfläche war, wenn die anomale Polarisation deutlich hervortreten sollte.

Wurde andererseits die Zahl der Entladungen oder die Dauer des Stroms zu gross gewählt, so war die Polarisation der Kathode auch lange Zeit nach der Unterbrechung noch normal.

Streintz erklärt nun das Auftreten der anomalen Polarisation der Kathode durch die Annahme, dass einige Zeit

1) F. Streintz, Wied. Ann. **13.** p. 644. 1881. **17.** p. 841. 1882.

nach geschehener Polarisirung die Oberfläche des Pt frei von H, das Innere aber infolge des Eindringens des vorher an der Oberfläche befindlichen H-haltig sei, und dass solches Pt reinem gegenüber sich electromotorisch entgegengesetzt verhalte, wie mit H bedecktes.

Die Thatsache, dass bei meinen Versuchen auch nach einer langen normalen Polarisirung durch 1 Chromsäureelement bisweilen noch eine anomale Polarisation der Kathode sich zeigte, würde nach dieser Annahme verständlich sein, ebenso würde die Thatsache, dass die anomale Polarisation selten und wenig deutlich nach Polarisirung nur durch 1 Daniell beobachtet wurde, in einer nicht hinreichenden H-Beladung des Innern ihre Erklärung finden können, während man bei der Annahme eines ursprünglichen O-Gehalts des Pt folgern müsste, dass der durch 1 Daniell abgeschiedene H nicht genügend sei, den O im Innern in lebhaftere Bewegung nach der Oberfläche zu setzen.

Ich vermag keiner der beiden Annahmen einen ausgesprochenen Vorzug vor der anderen einzuräumen.

Entscheidet man sich für das von Streintz aufgestellte Erklärungsprincip, so dürfte es nahe liegen, das gleiche Princip auch bei einer Erklärung der anomalen (H-)Polarisation der Anode anzuwenden. Die Beobachtung, dass beim Einlassen von Luft in das Voltameter die anomale (H-)Polarisation sich sofort in eine normale Op. verwandelte, wäre dann durch eine Zunahme des O-Gehalts der Anodenoberfläche infolge einer Condensation des O zu erklären. Dem steht jedoch entgegen, dass eine electromotorische Wirkung nicht electrolytisch abgeschiedenen O bis jetzt niemals nachzuweisen war.

Es ist deshalb auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass die Umwandlung der anomalen (H-)Polarisation in die normale (O-)Polarisation durch die oxydirende Wirkung der einströmenden Luft auf H veranlasst wurde, welcher sich auf der Anode im Zustande der Condensation befand. Dieser H wäre ursprünglich an der Kathode abgeschieden worden und durch Diffusion zur Anode gelangt, an welcher er vorzugsweise durch die anziehende Wirkung des im Innern dieser

noch enthaltenen O condensirt wurde. Es würde sich also, ebenso wie bei den Beobachtungen, bei welchen eine Electrode zuerst als Anode und darauf als Kathode diente, eine Hp. über einer Op. befinden. Durch den H der Oberfläche würde dann der O im Innern wieder nach dieser in Bewegung gesetzt und dadurch wieder eine Abnahme der Hp. herbeigeführt werden. Eine neue Steigerung ist durch Wiederholung der Polarisirung möglich, welche dem Innern der Anode neuen O zuführt.

---

Ich komme nun zu den Resultaten, welche mit Goldelectroden erhalten wurden. Man erkennt leicht, dass sich dieselben wesentlich in der gleichen Weise, wie die mit Pt erhaltenen erklären lassen. Eine Schwierigkeit können nur diejenigen Beobachtungen bereiten, bei welchen die Richtung der Polarisirung gewechselt wurde. Die Beobachtungen über die Abhängigkeit, in welcher die Polarisation der Electrode von der Grösse der polarisirenden Kraft steht, würden, da — im luftleeren Voltameter — bei Kräften zwischen etwa 0,2 und 0,7 Daniell eine starke Abnahme der Hp. und Zunahme der Op. stattfand, welche bei 0,9 Daniell fehlte und bei 1,1 Daniell wieder auftrat, zu dem Schlusse führen, dass das Au bei zwei Gruppen von electromotorischen Kräften Gas occludirt. Da sich, wenn das Voltameter lufthaltig ist, die erste Gruppe nur bis etwa 0,6 Daniell erstreckt, und die zweite bei etwa 0,9 Daniell liegt, so fände die Occlusion bei Gegenwart von Luft schon unter Wirkung kleinerer Kräfte statt.

Die Abhängigkeit, in welcher die Polarisation einer Goldelectrode von der Grösse der polarisirenden Kraft steht, ist eine sehr verwickelte, und ich zweifle, dass man dies ausschliesslich durch eine H-Occlusion in der Kathode wird erklären können, glaube vielmehr, dass auch die Vorgänge an der Anode hierbei einen grösseren Einfluss ausüben. Denn dass der O mit dem Au in eine innigere Verbindung als mit dem Pt eintritt, das scheint mir aus der Ausgeprägtheit der Maxima, welche die Abnahmegeschwindigkeit der Op. bei Au zeigt, hervorzugehen.

---

Bei einer Erklärung der Resultate, welche mit Electroden von Palladium erhalten wurden, muss man ohne Zweifel die bekannte grosse Aufnahmefähigkeit des Pd für H hervorragend berücksichtigen. Die Versuche über die Abhängigkeit der Polarisationen von der Grösse der polarisirenden Kraft lassen nun vermuthen, dass eine Occlusion von Gas vorzugsweise bei den zwischen 0,4 und 1,4 Daniell liegenden polarisirenden Kräften stattfindet, aber zugleich scheint mir der verhältnissmässig einfache Verlauf der zugehörigen Curven — verglichen z. B. mit den für Gold gezeichneten anzudeuten, dass derselbe im wesentlichen durch die Occlusion nur eines Gases bestimmt wird, und dieses wird zweifellos der H sein.

Da man weiss, wie leicht sich durch electrolytische Abscheidung von O am Pd Oxydverbindungen desselben bilden, so kann man die Beobachtung (Tab. 15 der dritten Abhandlung), dass nach einer entgegengesetzten Polarisirung von langer Dauer an der zuletzt als Kathode gebrauchten Electrode die Hp. sogleich verschwand und die vorhergegangene Op. wieder erschien, durch das Fortbestehen einer Oxydverbindung des Palladiums erklären. Ebenso können die Minima und Maxima der Abnahmegeschwindigkeit, welche eine Op. zeigte, durch den Zerfall einer nach festem Verhältniss geschlossenen chemischen Verbindung zwischen Pd und O ihre Erklärung finden. Diese Minima und Maxima sind viel ausgeprägter, als die beim durch O polarisirten Pt beobachteten, stehen dagegen den bei Au gefundenen an Deutlichkeit nach.

Ganz ungezwungen erklären sich alle diese Erscheinungen aber auch durch die einfache Annahme, dass der O in das Innere des Pd eindringt.

Die electromotorische Kraft eines Daniells ist selbst bei langer Wirkung nicht im Stande, das Pd mit H zu sättigen. Dies folgt sowohl aus dem Versuche in Tab. 15, als auch aus der Beobachtung, dass im luftleeren Voltameter eine durch 1 Daniell in mehrstündiger Wirkung erzeugte Hp. immer in kurzer Zeit wieder verschwand, während doch nach einer nur wenige Minuten dauernden Polarisirung durch 1 Chromsäureelement bis zum annähernden Verschwinden der Hp. Wochen vergingen.

Aber selbst die electromotorische Kraft eines Chromsäureelementes muss offenbar eine längere Zeit wirken, wenn eine Sättigung des Pd mit H erzielt werden soll. Ich schliesse dies daraus, dass man nur nach längerer Polarisirung bei Umkehrung der Polarisationsrichtung eine kleinere Op. und eine grössere Hp. als zuvor beobachtete, während nach einer kürzeren Polarisirung das Gegentheil statthatte. Im letzteren Falle übt demnach der O-Gehalt der einen Electrode einen Einfluss aus, welcher gegen denjenigen des H-Gehaltes der anderen Electrode durchaus nicht verschwindet. Dieser ist eben von einem Maximum noch weit entfernt. Wie bedeutend er aber doch schon ist, ergibt sich bei der Unterbrechung, da nun sofort die erste Hp. unter der letzten Op. in bedeutender Höhe wieder zum Vorschein kommt.

An der Anode tritt die auch bei Pt und Au beobachtete Erscheinung auf, dass eine durch kurz dauernde Umkehrung der Polarisationsrichtung an ihr hervorgerufene Hp. infolge einer Bindung durch die unter ihr liegende Op. nur sehr langsam verschwindet. Diese bei der entgegengesetzten Polarisirung in die Anode während kurzer Zeit eingedrungene H-Menge ist trotzdem bedeutend, denn sie macht sich selbst nach einer folgenden viel längeren normalen Polarisirung der Anode durch das Wiederauftreten einer Hp. noch bemerkbar.

Wenn an der Kathode nach einer kurzen entgegengesetzten Polarisirung eine grössere Hp. bestand, als vorher nach der sehr langen normalen, so wird man sich vorstellen können, dass der in kleiner Menge an ihr ausgeschiedene O eine stärkere Bewegung der im Inneren angehäuften H-Vorräthe nach der Oberfläche hin verursachte, und dass hierdurch in dieser eine grössere Ansammlung von H entstand.

Erwärmung des Voltameters während des Verschwindens einer Hp. wird in dreifacher Weise wirken können: Erstens kann sie direct eine Aenderung in der electromotorischen Stellung des H-haltigen Palladiums herbeiführen, welche dann bei kleinem und bei grossem H-Gehalt in entgegengesetzter Richtung erfolgen müsste. Durch diese Annahme allein

würden die Beobachtungen ihre Erklärung finden können. Ich ziehe jedoch vor, diese ausschliesslich auf die beiden folgenden Wirkungen einer Erwärmung zu gründen. Zweitens nämlich wird bei wachsender Temperatur die Zerstreuung der Ionen wachsen, und drittens der Austritt occludirten Gases aus den Electroden zunehmen können. Bei der Op. würde immer die zweite Wirkung überwiegen, und daher mit zunehmender Temperatur die Op. immer abnehmen. Für die Hp. würde, so lange sie noch gross ist, dasselbe gelten, dagegen würde, sobald die Oberfläche der Kathode wenig, das Innere aber noch viel Gas enthält, die letzte Wirkung die stärkere sein, und dann die Polarisation der Kathode bei Erwärmung des Voltameters zunehmen.

---

Es mögen schliesslich noch die Beobachtungen zusammengestellt werden, welche sich auf das erste Erscheinen von Gas an den Electroden beziehen, und die — übrigens mehr beiläufig — bei der Untersuchung des Einflusses gewonnen wurden, welchen die Grösse der polarisirenden Kraft auf diejenige der Einzelpolarisationen ausübt.

Das erste Auftreten von Gasbläschen wurde bei folgenden electromotorischen Kräften — in Daniells — beobachtet.

| Voltameter | Electrode | Pt Dicke = 0,02 cm | Au Dicke = 0,01 cm | Pd Dicke = 0,005 cm |
|---|---|---|---|---|
| luftleer | Anode | 2,6 | >2,1 | 1,4 |
| | Kathode | 2,2 | 1,8 | >2,1 |
| lufthaltig | Anode | >2,4 | >2,2 | 1,6 |
| | Kathode | 2,4 | 2,2 | 2,0 |

Der O trat also im luftleeren und im lufthaltigen Zustande des Voltameters am Pd am frühesten auf, nämlich bei 1,4, resp. 1,6 Daniell, während bei Au und Pt eine bei weitem grössere Kraft als 2 Daniell angewendet werden musste. Die Ausscheidung von H wurde im luftleeren Voltameter zuerst beim Au beobachtet, im lufthaltigen zuerst beim Pd. Ein deutlicher Einfluss des Luftgehaltes auf das erste Erscheinen von Gas lässt sich wohl aus diesen Beobachtungen nicht ableiten.

Der Werth dieser Resultate wird nun auch wesentlich beeinträchtigt durch den Umstand, dass die drei Metalle, wenn zwar von gleicher Grösse, doch von sehr verschiedener Dicke waren, welche sicher auf das Erscheinen freien Gases von Einfluss ist. Frei von demselben sind jedoch nachstehende Folgerungen.

Bei Pt und bei Au erscheint im luftleeren sowohl als im lufthaltigen Voltameter an der Kathode früher Gas, als an der Anode, beim Pd dagegen ist das Umgekehrte der Fall. Nun hängt das Auftreten von Gasbläschen an einer Electrode unter der Voraussetzung einer nicht zu geringen Grösse derselben — wovon gleich die Rede sein soll — von der Erfüllung zweier Bedingungen ab: der vollendeten Sättigung der die Electrode umgebenden Flüssigkeit und der Electrode selbst mit dem betreffenden Gase. Da also der O von verdünnter $H_2SO_4$ stärker als der H absorbirt wird, so folgt aus dem beobachteten früheren Auftreten des H bei Pt und Au nicht auch ohne weiteres eine früher eintretende Sättigung dieser Metalle mit H. Für das Pd dagegen ergibt sich sogleich, dass es früher mit O, als mit H sich sättigt.

Den oben mitgetheilten Werthen der electromotorischen Kräfte, bei denen zuerst Gas erscheint, glaube ich aus zwei Gründen nur eine relative Bedeutung beimessen zu können. Erstens kann man, wie Bartoli[1]) gezeigt hat, Gasbläschen bei beliebig kleinen polarisirenden Kräften beobachten, wenn man nur die Electrode hinreichend verkleinert. Zweitens wird es auch sehr wesentlich auf die Intensität des das Voltameter durchfliessenden Stromes ankommen, und da bei meiner Versuchsanordnung das Voltameter nur von einem Zweigstrome durchflossen wurde, so glaube ich, dass aus diesem Grunde hohe Werthe der zur sichtbaren Gasausscheidung erforderlichen polarisirenden Kräfte erhalten wurden. Beides zusammengefasst, würde zu dem Schlusse führen, dass für das erste Auftreten von Gas an einer Electrode die Stromdichtigkeit an derselben entscheidend ist.

1) Bartoli, N. Cim. (3) 5. p. 203. 1879.

Das Erscheinen von Gas an einer der Electroden hatte nur bei dreien von den sechs Beobachtungsreihen einen deutlichen Einfluss auf das Anwachsen der restirenden electromotorischen Kraft: Bei Pt blieb im luftleeren und im lufthaltigen Voltameter die Gesammtpolarisation stärker hinter der polarisirenden Kraft zurück, als an der Kathode das erste Gas erschien, und dasselbe war beim Pd im lufthaltigen Voltameter der Fall, als der erste O erschien.[1])

Man könnte vielleicht erwarten, dass, wenn an einer Electrode das erste Gas erscheint, die Polarisation derselben bei weiterer Steigerung der polarisirenden Kraft wenn auch nicht gerade constant bleibt, so doch viel langsamer als vorher wächst. Dies wird durch die Beobachtungen nicht bestätigt: die Curven, welche die Einzelpolarisationen als Function der polarisirenden Kraft darstellen, zeigen bei den in der obigen Tabelle genannten Kräften durchaus keine Besonderheiten.[2])

---

Ich bin weit entfernt, die Art, wie ich meine Beobachtungen erklärt habe, in allen Theilen für die einzig mögliche zu halten, glaube vielmehr, dass meine Erklärung in mancher Beziehung verbesserungsfähig sein wird. Doch bin ich der Ansicht, dass zuvor noch mehr experimentelles Material herbeigeschafft werden muss.

Denn obwohl ich mich bemüht habe, die Versuche nach möglichst vielen Richtungen auszudehnen, so bieten sich doch noch genug Fragen, welche einer Beantwortung wohl werth erscheinen und, wenn beantwortet, unsere Einsicht in die Natur der galvanischen Polarisation sicher erweitern werden. Dahin gehört besonders die Frage nach der Abhängigkeit, in welcher die beschriebenen Erscheinungen von der Temperatur stehen. Eine weitere Aufgabe wird sein, die Hypothesen, welche ich bei der obigen Erklärung benutzt habe,

---

1) Dass übrigens die benutzte Methode den Werth einer Polarisation nicht mehr richtig, nämlich zu gross, angibt, sobald die Gesammtpolarisation merklich hinter der polarisirenden Kraft zurückbleibt, habe ich schon in der 1. Abh. bemerkt.

2) Cf. v. Helmholtz, Ber. der Berl. Acad. 1883. p. 647.

experimentell zu prüfen, also namentlich diejenige über die Durchdringbarkeit der Metalle mit H und O bei verschieden grossen polarisirenden Kräften. Ich habe geglaubt, die Resultate solcher Versuche nicht abwarten zu sollen, da das schon allzusehr gehäufte Beobachtungsmaterial eine Veröffentlichung dringend gebot.

Math.-Phys. Inst. der Univ. Giessen, December 1886.

---

## VIII. *Ueber die electromotorische Kraft einiger Thermoelemente aus Metallen und den Lösungen ihrer Salze; von A. Ebeling.*

(Auszug des Hrn. Verf. aus seiner Inauguraldissertation.)

(Hierzu Taf. V Fig. 12.)

### Geschichtliches.

Obwohl schon bald nach der Entdeckung der Thermoströme durch Seebeck auch die Thermoströme zwischen Metallen und nicht metallischen Flüssigkeiten beobachtet sind[1]), wurden doch messende Versuche in allgemein verständlichen Einheiten erst sehr spät angestellt; eingehendere Bestimmungen über die Aenderung der Thermokraft mit der Concentration der Flüssigkeit sind erst in der neuesten Zeit, und zwar von Gore[2]) und Bouty[3]) angestellt; aber so umfassend auch die Versuche, die Gore angestellt hat, sind, so sind gerade die meisten seiner hierauf bezüglichen Versuche unsicher, weil bei ihnen auf die Aenderung des Widerstandes der Flüssigkeiten mit der Temperatur nicht Rücksicht genommen ist. Nur eine geringe Anzahl seiner Versuche bestimmt electromotorische Kräfte, und auch dann sind es nur wenige verschiedene Concentrationen, mit denen die Untersuchungen gemacht sind. Aus seinen Werthen

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 346 u. ff.

2) Gore, Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 348; Proc. Roy. Soc. 36. p. 50. 1883 u. 37. p. 251. 1884.

3) Bouty, Journ. de phys. 9. p. 229. 1880.

ergibt sich eine Aenderung der Thermokraft mit der Concentration. Aus der interessanten Arbeit von Bouty, der Thermoelemente aus Metallen und ihren Metallsalzlösungen untersucht hat, ergibt sich eine Constanz der thermoelectromotorischen Kraft mit der Concentration. Eine Ausnahme macht das Element Zn (amal.) — $ZnCl_2$, wo die electromotorische Kraft bei einem höheren specifischen Gewichte als 1,6 von $ZnCl_2$ sehr schnell abnimmt. Auch findet Bouty, dass die Thermokraft bis etwa 60° C. der Temperaturdifferenz proportional ansteigt, bei höheren Temperaturen ein Wachsen der Kraft eintritt. Da sich nun die Thermokraft mit der Concentration nach Gore ändern, nach Bouty constant bleiben soll, glaubte ich, dass es nicht uninteressant sein würde, diese Frage noch einmal näher zu untersuchen.

Ehe ich auf die Resultate eingehe, drängt es mich, Hrn. Geheimrath v. Helmholtz meinen ehrerbietigsten Dank für die vielseitige Anregung und Unterstützung im Laufe der Arbeit auszusprechen, die ich im physikalischen Institute zu Berlin mit seiner Erlaubniss ausgeführt habe.

### Die zur Untersuchung benutzten Substanzen.

Da für jedes Element eine grössere Anzahl von Concentrationen behandelt werden musste, konnten nur wenige Substanzen untersucht werden. Als Metalle kamen electrolytisch reines Kupfer und arsenfreies Zink, das noch ganz minimale Spuren von Blei und Eisen enthielt, letzteres jedoch amalgamirt zur Verwendung; beide Metalle wurden aus einem sich später ergebenden Grunde in Drahtform gebraucht. Das zum Amalgamiren benutzte Quecksilber war durch mehrmaliges Destilliren gereinigt. Die Flüssigkeiten waren wässerige Metallsalzlösungen von Kupfer und Zink, und zwar von:

$$CuSO_4,\quad CuN_2O_6,\quad ZnSO_4,\quad ZnN_2O_6,\quad ZnCl_2.$$

Die Salze wurden rein gekauft. Kupferchlorid, $CuCl_2$, konnte in wässeriger Lösung nicht verwandt werden, weil sich diese Lösung bei Anwesenheit von Kupfer in Kupferchlorür verwandelt, und zwar in einem langsam vor sich gehenden Processe, sodass constante Messungen ganz unmöglich sind.

Die mit destillirtem Wasser hergestellten Lösungen wurden vor dem Versuch ausgekocht.

### Beschreibung des Thermoelementes.

Das Thermoelement war folgendermassen zusammengesetzt:

Zwei Gläser von je 100 mm Höhe und 37 mm Durchmesser waren durch Kautschukstopfen verschlossen, welche dreifach durchbohrt waren. Diese drei Durchbohrungen eines jeden Stopfens wurden ausgefüllt durch ein in Zehntelgrade getheiltes Normalthermometer, durch den einen Schenkel eines Heberrohres, das nicht capillar genommen wurde, damit der Widerstand im Element nicht zu gross war, und durch ein Glasröhrchen, welches die am unteren Ende in eine Spirale gewickelte Metallelectrode umschloss. Diese Spirale umgab die Kugel des Thermometers, sodass eine genaue Temperaturbestimmung der Contactstelle von Metall und Flüssigkeit möglich war; zu diesem Zwecke war die Drahtform der Electroden gewählt. Damit keine Aenderung der electromotorischen Kraft mit der Aenderung des Flüssigkeitsvolumens eintreten konnte, waren enge Kautschukschläuche über die Drähte bis dicht an die Spirale gezogen und mit Seide fest auf den Draht gebunden. Das Füllen des Elementes geschah mittelst eines Saugrohres, das sich oben auf dem Heberrohr befand.

Um das Element zu einem Thermoelement zu machen, wurde das eine Electrodengefäss mit einem Behälter voll schmelzenden Eises umgeben, während das zweite ein dreifaches Wasserbad umschloss, in dem sich ein Quecksilberthermostat befand, wie ihn Reichert beschreibt[1]); er diente jedoch nur dazu, einen möglichst kleinen Gasdruck zu erzeugen; die gewünschten Temperaturen wurden durch einen Heizkasten, wie er in chemischen Laboratorien gebraucht zu werden pflegt, und durch eine je nach der geforderten Temperatur grössere oder kleinere Anzahl von Drahtnetzen hergestellt. Die ganze Wärmevorrichtung war dann noch mit

1) Reichert, Pogg. Ann. **144.** p. 467. 1871.

einem Pappschirm umgeben; auch trennte ein doppelwandiger Pappschirm die beiden Electrodengefässe.

Vorarbeiten.

Bei der Bestimmung der thermoelectrischen Kräfte waren folgende Bedingungen zu erfüllen:

1) Es musste eine constante electromotorische Kraft gegeben sein, mit der das Thermoelement verglichen werden konnte, ein Normalelement.

2) Dieses constante Element musste in absoluten Einheiten bestimmt werden.

3) Eine genaue Vergleichung des Thermoelementes mit dem Normalelement musste geschehen.

4) Die Temperatur der Contactstellen von Metall und Flüssigkeit musste genau bestimmt werden.

5) Um die reinen Thermoströme zu erhalten, mussten die durch Ungleichheit der Electroden hervorgebrachten Ströme entweder fortgeschafft oder genau bestimmt werden können.

6) Die Temperaturen der beiden Contactstellen mussten für alle Elemente die gleichen sein oder auf solche reducirt werden können.

ad 1) Als constante electromotorische Kraft, als Normalelement, wurden zwei Calomelelemente von der Form $Zn\text{-}ZnCl_2\text{-}Hg_2Cl_2\text{-}Hg$ benutzt. Wie Hr. v. Helmholtz[1]), dem wir dieses Element verdanken, angibt, sind die Calomelelemente von sehr grosser Constanz, sobald sie nicht Erschütterungen ausgesetzt sind, und solange sie stromlos gebraucht werden. Die Erschütterungen wurden, soweit irgend möglich, dadurch vermieden, dass die Elemente auf einem fundirten Pfeiler standen; ein Strom ging im allgemeinen nicht durch die Elemente, da die electromotorischen Kräfte durch Compensation bestimmt wurden. Es wurde zum Compensiren nur das eine Element benutzt, das zweite diente dazu, die Constanz des ersten Elementes nachzuweisen. Diese Bestimmungen ergaben, dass sich die electromotorische Kraft des Calomelelementes innerhalb eines halben Jahres gar nicht

1) v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 2. p. 958 u. 979.

geändert hatte, falls sich nicht beide Elemente vollständig gleichmässig geändert haben. Nach Czapski[1]) nimmt die electromotorische Kraft des Calomelelementes für 1° C. um 0,000 072 4 ihres Betrages zu. Diese Aenderung ist sehr klein, gleichwohl ergab sich ihre Berücksichtigung bei dem Element $Zn$-$ZnSO_4$ als nothwendig; alle Daten sind deshalb auf das Calomelelement bei 20° C. reducirt.

ad 2) Um die Calomelelemente in absoluten Einheiten ausgedrückt zu erhalten, wurden sie mit einem Normaldaniell verglichen, dessen absolute electromotorische Kraft in electromagnetischem Maasse von H. F. Weber[2]) bestimmt ist. Die Zusammensetzung dieses Elementes ist frisch amalgamirtes Zink, concentrirte Zinkvitriollösung, concentrirte Kupfervitriollösung, Kupfer. Für dieses Element gibt Weber an:

$$10954 . 10^4 \frac{cm^{3/2} g^{1/2}}{sec^2}.$$

Ein solches Element stellte ich mir in einem U-förmigen Rohre zusammen und verglich damit die Calomelelemente.

Für das zum Compensiren benutzte Element ergab sich als Mittel aus verschiedenen Bestimmungen bei 20° C.:

$$10542 . 10^4 \frac{cm^{3/2} g^{1/2}}{sec^2}.$$

Mit diesem Factor $10542 . 10^4$ sind also alle Daten zu multipliciren, wenn man sie in absolutem, electromagnetischem Maasse haben will.

ad 3) Zur Vergleichung des Thermoelementes mit dem Calomelelement bediente ich mich der von E. Du Bois-Reymond verbesserten Poggendorff'schen Compensationsmethode, indem ich Thermoelement und Calomelelement mit einem dritten Element verglich, dessen Verhältniss zum Calomelelement bis auf ein geringes constant blieb. Als dieses Mittelelement galten zwei hohe Daniell ohne Diaphragma, wie sie im hiesigen Institute gebraucht zu werden pflegen und die ziemlich constant sind.

Welches die Anordnung beim Compensiren war, wird an

1) Czapski, Wied. Ann. **21.** p. 231. 1884.
2) H. F. Weber, Zür. Vierteljahrsschr. **22.** p. 317. 1877.

der Hand der Fig. 12 leicht verständlich werden. $AB$ ist der Draht eines Neusilberrheochords, $S_1$ und $S_2$ sind zwei Widerstandskästen von je 1000 S.-E.; $K$ ist das Calomelelement, $D$ die Daniellelemente, $T$ das Thermoelement und $G$ ein Galvanometer. Die Drähte im Kreise $BS_2DW_1S_1A$ waren von sehr starkem Kupferdraht, sodass ihr Widerstand vernachlässigt werden konnte; alle Contacte, bei denen dies anging, waren mit Quecksilber hergestellt. Ehe eine Reihe von Compensationen begann, wurden in Wippe $W_1$ Napf 1 und 3 verbunden, sodass die Daniell dauernd geschlossen blieben.

ad 4) Die Temperaturbestimmung der Contactstellen von Metall und Flüssigkeit war eine sehr genaue, weil diese Stellen auf die Spiralen um die Thermometerkugeln beschränkt, und weil die Thermometer in Zehntelgrade getheilte Normalthermometer waren, deren Nullpunkt mehrmals genau bestimmt wurde, sodass die Temperaturbestimmung für jede Contactstelle auf 0,01° C. genau angenommen werden kann.

ad 5) Eine Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung thermoelectromotorischer Kräfte zwischen Metall und Flüssigkeit liegt darin, zwei Electroden von ganz gleicher Beschaffenheit herzustellen. Soweit ich aus meinen Versuchen folgern muss, ist es unmöglich, sie genau gleich zu erhalten. Aus verschiedenen Versuchen, die ich über die Aenderung der Electrodenungleichheit angestellt habe, ergab sich aber, dass diese mit der Zeit ziemlich gleichmässig verläuft, und dass man jedenfalls den geringsten Fehler macht, wenn man annimmt, dass sich die Heterogeneität der Electroden der Zeit proportional ändere. Diese Annahme habe ich nun bei meinen Berechnungen gemacht. Es wurde deshalb die aus dieser Verschiedenheit der Electroden bei Gleichheit der Temperatur beider Contactstellen resultirende electromotorische Kraft vor und nach einer Versuchsreihe bestimmt und daraus dieselbe für die Zeit berechnet, zu welcher die Versuche angestellt wurden.

ad 6) Alle Elemente bei genau denselben Temperaturen zu beobachten, war nicht möglich, da ich immer einen stationären Zustand im Element abwartete, nach dessen Eintreten ein sehr genaues Compensiren möglich war. Jedoch lagen die Beobachtungstemperaturen in so engen Grenzen,

dass man annehmen konnte, in ihnen steige die electromotorische Kraft der Temperaturdifferenz beider Contactstellen proportional an. Es wurde die wärmere Electrode auf 20° C., (Zimmertemperatur) 35° und 47° C. gebracht, während die kältere Electrode mit schmelzendem Eise umgeben war.

Bei jeder Einzelbeobachtung war im allerungünstigsten Falle ein Fehler von 0,00005 Calomel möglich, hervorgebracht durch die Fehler beim Compensiren und beim Ablesen der Temperaturen an den Contactstellen. Dieser schon hoch gegriffene Fehler wurde noch dadurch verringert, dass jedesmal eine grössere Anzahl von Bestimmungen vorgenommen wurde.

### Gang der Untersuchung.

Jeder Versuch nahm einen Tag in Anspruch. Nachdem am Abend vorher eine Lösung in der gewünschten Concentration zusammengestellt und ausgekocht war, wurde das gründlich gereinigte Element zusammengesetzt und beide Electrodengefässe mit Wasserbädern von Zimmertemperatur umgeben. Nach etwa $^3/_4$ Stunden war ein stationärer Zustand im Element eingetreten, während sich zu Anfang starke Schwankungen der electromotorischen Kraft zeigten; deshalb wurde jetzt bei den geringen Temperaturunterschieden, die gewöhnlich weniger als $^1/_2{}^0$ betrugen, und die bei der Berechnung berücksichtigt wurden, die Grösse und Richtung des Stromes im Thermoelement bestimmt. Dann wurden die Thermokräfte für die Temperaturdifferenzen von 20, 35 und 47° C. und ebenso absteigend, soweit die Zeit reichte, beobachtet, wobei die Werthe für die höheren Temperaturen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur dienten; darauf wurden beide Gefässe wieder Wasserbädern von Zimmertemperatur bis zum nächsten Morgen überlassen, wo die Heterogeneität der Electroden zum zweiten mal bestimmt wurde. In den Pausen, in denen das Thermoelement sich selbst überlassen war, wurden die beiden Calomelelemente miteinander verglichen, das specifische Gewicht der Lösung bestimmt und eine neue Lösung zusammengesetzt. Das specifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer

bestimmt; der Procentgehalt der Lösungen, der in wasserfreiem Salz angegeben ist, wurde theils aus den Gerlach'schen Tabellen[1]), theils aus den Tabellen von Hoffmann-Schädler, theils aus der Zusammensetzung (für $CuN_2O_6$) berechnet.

Resultate.

Von Cu-$CuSO_4$ sind sowohl mit gekochten wie mit nicht gekochten Lösungen Versuche angestellt; bei den letzteren überzogen sich jedoch die Electroden mit einer Kupferoxydschicht, wodurch eine starke Aenderung der Thermokraft eintrat. Aus diesem Grunde sind die hiermit gewonnenen Resultate nicht benutzt. Die Zinknitratlösungen wurden, weil sie sich bei höheren Temperaturen zersetzen, bis 40° C. erwärmt und dann mittelst der Wasserluftpumpe die Luft aus ihnen entfernt; alle anderen Lösungen wurden vor dem Versuch ausgekocht. Aus Beobachtungen, die darüber angestellt wurden, ob sich die Thermokraft bei constantem Temperaturunterschied der Contactstellen mit der Zeit ändere, ergab sich eine starke Abnahme der Kraft bei den Elementen Zn (amalg.)-$ZnCl_2$, eine geringe bei Cu-$CuSO_4$, Cu-$CuN_2O_6$, keine bei Zn(amalg.)-$ZnN_2O_6$, Zn(amalg.)-$ZnSO_4$; jedoch liess sich bei mehrtägiger Benutzung der Elemente auch bei den letzteren eine geringe Abnahme der Kraft bemerken.

In den folgenden fünf Tabellen sind die verschiedenen Beobachtungen zusammengestellt, und zwar sind bei Cu-$CuSO_4$ die mit demselben Electrodenpaar erhaltenen für sich zusammengenommen; diese verschiedenen Kupferelectrodenpaare sind durch die Buchstaben *a* bis *e* bezeichnet. Ferner bedeutet $S$ das specifische Gewicht bei der beobachteten Temperatur $T$, $P$ den Procentgehalt an wasserfreiem Salz, $E_{20}$, $E_{35}$, $E_{47}$ die Thermokraft für 20, 35, 47° Temperaturunterschied, $U_1$ und $U_2$ die aus der Verschiedenheit der Electroden vor und nach dem Versuch hervorgehende electromotorische Kraft. Das positive oder negative Vorzeichen gibt an, ob dieser Strom dem Thermostrom von der kalten zur warmen Electrode gleich oder entgegengesetzt gerichtet war.

1) Fresen, Zeitschr. f. anal. Chem. 8. p. 281. 1869.

Tabelle 1. Cu-$CuSO_4$.

| | $S$ | $T_s$ | $P$ | $E_{20}$ | $E_{35}$ | $U_1$ | $U_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *a* | 1,0621 | 20,8 | 6,14 | 0,01465 | 0,02509 | +0,001 127 | +0,000 221 |
| | 1,0616 | 20,1 | 6,01 | 0,01328 | — | −0,000 342 | −0,000 385 |
| | 1,0610 | 20,2 | 6,01 | 0,01339 | 0,02407 | −0,001 108 | −0,000 248 |
| *b* | 1,1964 | 20,9 | 17,77 | 0,01453 | — | +0,000 922 | +0,001 841 |
| | 1,1735 | 19,6 | 15,98 | 0,01403 | — | +0,001 489 | +0,001 475 |
| | 1,1409 | 20,7 | 13,30 | 0,01420 | — | −0,001 795 | −0,003 273 |
| | 1,1098 | 17,3 | 10,04 | 0,01071 | — | +0,000 911 | −0,001 672 |
| | 1,0685 | 18,3 | 6,78 | 0,01360 | — | −0,000 722 | +0,001 328 |
| | 1,0330 | 18,4 | 3,32 | 0,01038 | — | −0,000 879 | −0,001 250 |
| *c* | 1,1899 | 20,8 | 17,26 | 0,01214 | — | −0,002 015 | −0,000 659 |
| | 1,1758 | 19,2 | 16,17 | 0,01224 | — | −0,001 055 | −0,001 205 |
| | 1,1418 | 20,4 | 13,36 | 0,01121 | — | +0,000 711 | +0,000 023 |
| | 1,1267 | 21,8 | 12,08 | 0,01116 | 0,02162 | −0,003 765 | −0,001 296 |
| *d* | 1,1803 | 17,3 | 16,49 | 0,01472 | 0,02908 | +0 000 193 | −0,000 443 |
| | 1,1001 | 18,6 | 9,65 | 0,01077 | 0,02254 | −0,000 636 | −0,000 502 |
| | 1,0332 | 18,4 | 3,32 | 0,00956 | — | −0,001 530 | +0,000 868 |
| *e* | 1,2166 | 19,9 | 19,18 | 0,01534 | — | − 0,001 322 | −0,000 320 |
| | 1,1409 | 19,2 | 13,30 | 0,01282 | — | −0,002 038 | −0,001 988 |
| | 1,1133 | 20 | 10,87 | 0,01284 | — | −0,000 169 | −0,001 333 |
| | 1,0668 | 18,7 | 6,59 | 0,00963 | — | −0,000 586 | −0,001 244 |
| | 1,0329 | 21,7 | 3,26 | 0,00871 | — | +0,000 562 | −0,000 680 |

Tabelle 2. Zn(a.)-$ZnSO_4$.

| Nr. | $S$ | $T_s$ | $P$ | $E_{20}$ | $E_{35}$ | $E_{47}$ | $U_1$ | $U_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,4383 | 19,4 | 33,27 | 0,014 470 | 0,025 920 | 0,035 180 | −0,000 165 | −0,000 015 |
| 2 | 1,3413 | 19,2 | 27,15 | 0,014 823 | — | — | −0,000 052 | −0,000 099 |
| 3 | 1,3229 | 21,1 | 25,97 | 0,014 790 | 0,027 022 | — | −0,000 051 | −0,000 091 |
| 4 | 1,3219 | 21,3 | 25,92 | 0,014 840 | — | — | −0,000 054 | −0,000 020 |
| 5 | 1,2962 | 21,5 | 24,18 | 0,014 819 | — | — | −0,000 073 | −0,000 069 |
| 6 | 1,2890 | 20,5 | 23,62 | 0,014 935 | — | — | −0,000 032 | +0,000 008 |
| 7 | 1,2565 | 19,4 | 21,49 | 0,015 006 | — | — | −0,000 158 | −0,000 072 |
| 8 | 1,2551 | 19,4 | 21,32 | 0,015 043 | 0,026 798 | — | −0,000 115 | −0,000 065 |
| 9 | 1,2393 | 20,5 | 20,14 | 0,015 079 | — | — | −0,000 079 | +0,000 026 |
| 10 | 1,2385 | 20,5 | 20,08 | 0,015 170 | 0,027 418 | — | −0,000 036 | −0,000 059 |
| 11 | 1,2009 | 21 | 17,45 | 0,015 115 | — | — | +0,000 048 | −0,000 047 |
| 12 | 1,1856 | 20,6 | 16,32 | 0,015 117 | — | — | −0,000 013 | −0,000 131 |
| 13 | 1,1613 | 21,1 | 14,36 | 0,015 136 | — | — | −0,000 030 | −0,000 085 |
| 14 | 1,1589 | 20,9 | 14,19 | 0,015 126 | 0,027 402 | — | −0,000 075 | −0,000 063 |
| 15 | 1,1510 | 21,5 | 13,52 | 0,015 093 | 0,027 313 | — | −0,000 150 | −0,000 100 |
| 16 | 1,1371 | 21,3 | 12,34 | 0,015 069 | — | — | −0,000 067 | −0,000 080 |
| 17 | 1,1362 | 21,3 | 12,23 | 0,015 087 | 0,027 321 | — | −0,000 029 | −0,000 071 |
| 18 | 1,1141 | 19,8 | 10,49 | 0,014 975 | 0,027 010 | — | −0,000 095 | −0,000 006 |
| 19 | 1,1117 | 21 | 10,27 | 0,014 930 | 0,027 290 | — | −0,000 245 | −0,000 096 |
| 20 | 1,1091 | 21 | 9,99 | 0,014 950 | 0,026 880 | — | −0,000 042 | −0,000 035 |
| 21 | 1,0591 | 20,8 | 5,61 | 0,014 804 | 0,027 040 | — | −0,000 090 | −0,000 099 |
| 22 | 1,0584 | 20,2 | 5,50 | 0,014 611 | — | — | −0,000 320 | −0,000 190 |
| 23 | 1,0562 | 20,8 | 5,33 | 0,014 701 | 0,027 149 | — | −0,000 168 | −0,000 050 |
| 24 | 1,0549 | 21 | 5,22 | 0,014 552 | — | — | −0,000 064 | −0,000 111 |
| 25 | 1,0328 | 21,4 | 3,20 | 0,014 499 | — | — | −0,000 067 | −0,000 083 |
| 26 | 1,0298 | 21,5 | 2,92 | 0,014 514 | 0,026 708 | — | −0,000 038 | −0,000 156 |

## Tabelle 3.

$Zn(a.)$-$ZnCl_2$.

| Nr. | $S$ | $T_s$ | $P$ | $E_{20}$ | $E_{35}$ | $U_1$ | $U_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,9236 | 20,3 | 69 | 0,003 676 | — | −0,000 250 | +0,000 017 |
| 2 | 1,6900 | 20 | 57,3 | 0,009 377 | — | +0,000 358 | −0,000 179 |
| 3 | 1,6341 | 19,2 | 54,2 | 0,010 040 | 0,017 433 | −0,000 170 | −0,000 054 |
| 4 | 1,5399 | 19,6 | 48,4 | 0,010 969 | 0,019 070 | −0,000 210 | −0,000 157 |
| 5 | 1,3402 | 18,5 | 34 | 0,010 406 | 0,018 633 | −0,000 070 | +0,000 109 |
| 6 | 1,2875 | 19,2 | 29,7 | 0,010 129 | — | −0,000 065 | −0,000 077 |
| 7 | 1,1811 | 20,2 | 19,5 | 0,009 688 | — | −0,000 021 | −0,000 069 |
| 8 | 1,1518 | 19,4 | 16,7 | 0,009 393 | — | −0,000 024 | +0,000 042 |
| 9 | 1,1265 | 20,4 | 13,8 | 0,009 675 | — | −0,000 010 | −0,000 006 |
| 10 | 1,1048 | 20,2 | 11,5 | 0,010 057 | — | −0,000 074 | −0,000 051 |
| 11 | 1,0924 | 19,5 | 10,1 | 0,010 290 | — | −0,000 127 | −0,000 088 |
| 12 | 1,0590 | 18,1 | 6,6 | 0,011 718 | — | −0,000 643 | −0,000 584 |
| 13 | 1,0542 | 20 | 6,1 | 0,011 506 | — | −0,000 027 | −0,000 399 |

## Tabelle 4.

$Cu$-$CuN_2O_6$.

| Nr. | $S$ | $T_s$ | $P$ | $E_{20}$ | $E_{35}$ | $U_1$ | $U_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,5109 | 15,3 | 35 | 0,010 936 | 0,020 283 | +0,000 011 | −0,000 148 |
| 2 | 1,3966 | 15,9 | 28,6 | 0,011 820 | 0,021 952 | +0,000 063 | −0,000 446 |
| 3 | 1,3233 | 6,2 | 23,2 | 0,012 370 | — | +0,000 381 | +0,000 018 |
| 4 | 1,2253 | 8,1 | 17,7 | 0,011 884 | — | −0,000 087 | +0,000 274 |
| 5 | 1,1808 | 8,1 | 15,1 | 0,011 094 | — | +0,000 084 | −0,000 032 |
| 6 | 1,1439 | 9,5 | 11,9 | 0,011 044 | — | −0,000 713 | −0,000 098 |
| 7 | 1,1095 | 20,3 | 8,5 | 0,011 620 | 0,021 069 | +0,000 035 | −0,000 076 |
| 8 | 1,0671 | 9,5 | 5,5 | 0,011 304 | — | −0,000 970 | −0,001 441 |
| 9 | 1,0329 | 16,5 | 2,8 | 0,011 308 | 0,022 365 | +0,000 047 | −0,001 655 |

## Tabelle 5.

$Zn(a.)$-$ZnN_2O_6$.

| Nr. | $S$ | $T_s$ | $P$ | $E_{20}$ | $E_{35}$ | $U_1$ | $U_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,3900 | 13,5 | 35 | 0,014 739 | — | −0,000 293 | −0,000 283 |
| 2 | 1,3007 | 12,4 | 28 | 0,018 039 | 0,032 728 | +0,000 940 | −0,001 477 |
| 3 | 1,2418 | 13,4 | 23,3 | 0,021 529 | — | +0,000 580 | −0,002 715 |
| 4 | 1,2072 | 14,5 | 20,4 | 0,016 542 | — | −0,000 397 | −0,000 001 |
| 5 | 1,1785 | 15,7 | 17,8 | 0,014 879 | — | −0,001 732 | −0,003 763 |
| 6 | 1,1489 | 13,6 | 15,1 | 0,017 294 | 0,033 293 | +0,000 623 | −0,001 430 |
| 7 | 1,1165 | 14,5 | 11,9 | 0,018 136 | — | +0,000 779 | −0,000 473 |
| 8 | 1,0828 | 12,7 | 8,5 | 0,029 303 | 0,052 420 | −0,001 082 | −0,005 258 |
| 9 | 1,0556 | 14,3 | 5,6 | 0,023 564 | 0,060 258 | +0,001 312 | +0,000 244 |

Die letzten beiden Daten in Tabelle 5 sind sehr ungenau, da sich die electromotorische Kraft in kurzer Zeit, wenn auch innerhalb bestimmter Grenzen, stark änderte, vollkommen zur Ruhe konnte die Galvanometernadel in diesen Fällen nicht gebracht werden. Auffällig ist in dieser Tabelle auch die Verschiedenheit der Werthe $U_1$ und $U_2$, die jedenfalls dadurch bedingt ist, dass sich die Zinkelectroden mit einer schwarzen Schicht überzogen, die beim Neuamalgamiren nur schwer zu entfernen war. Die ungenauesten Resultate sind die von Cu-$CuSO_4$, die nicht etwa auf ungenauen Beobachtungen beruhen. Wenn man die grosse Ungleichheit und Veränderlichkeit der Werthe dieser Elemente in Betracht zieht, so kann man sich nicht wundern, weshalb die Constanz im Daniellelemente stets nur innerhalb gewisser Grenzen beobachtet ist, und man kann wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Veränderlichkeit dieses Elementes durch die Veränderlichkeit der Kupferelectrode bedingt ist. Man kann aus den Daten der Tabellen schliessen, dass diese Thermoelemente mit Ausnahme von Zn(a.)-$ZnSO_4$ und vielleicht von Cu-$CuSO_4$ ein erstes Maximum bei einer etwa 6,5procentigen Lösung haben und dass sie mit Ausnahme von Cu-$CuSO_4$ ein Maximum bei höheren Concentrationen zeigen. Berechnet man ferner aus den Thermokräften für 20 und 35° Temperaturdifferenz die Kraft für 1°, so findet man, dass die electromotorische Kraft stärker als die Temperaturdifferenz der Contactstellen zunimmt; eine scheinbare Ausnahme machten die Elemente Zn(a.)-$ZnCl_2$; bei diesen ist aber zu bedenken, dass sie mit der Zeit stark abnehmen, und dass man auch für sie eine Zunahme erhalten würde, wenn man sogleich bei höheren Temperaturen beobachten würde. — Fassen wir die Resultate zusammen, so seien zunächst die Grössenwerthe der Thermokräfte nach gleichen Concentrationen zusammengestellt, wie sie aus den einzelnen Beobachtungen durch Interpolation berechnet sind. Dabei bezeichnet $P$ wieder den Procentgehalt an wasserfreiem Salz.

Tabelle 6.

| P | Cu-$CuSO_4$ | Zn(a.)-$ZnSO_4$ | Cu-$CuN_2O_6$ | Zn(a.)-$ZnN_2O_6$ | Zn(a.)-$ZnCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 69 | — | — | — | — | 0,00368 |
| 60 | — | — | — | — | 813 |
| 55 | — | — | — | — | 1001 |
| 50 | — | — | — | — | 1066 |
| 45 | — | — | — | — | 1086 ) |
| 40 | — | — | — | — | 1064 ) |
| 35 | — | — | 0,01094 | 0,01474 | 1045 |
| 30 | — | 0,01466 | 1163 | 1710 | 1018 |
| 25 | — | 1484 | 1219 ) | 2027 ) | 995 |
| 20 | 0,01530 ) | 1517 ) | 1209 ) | 1629 ) | 971 |
| 15 | 1360 ) | 1514 ) | 1109 | 1732 | 951 |
| 10 | 1100 | 1495 | 1137 | 2438 | 1029 |
| 5 | — * | 1465 | 1130* | 2238* | 1129* |

Die Stellen der Maxima bei höheren Concentrationen sind durch eine Klammer kenntlich gemacht, wobei für das Maximum von Cu-$CuSO_4$ die Thermokraft der stärksten Concentration angenommen ist, während die Maxima, die bei den verdünnten Lösungen möglich sind, und die alle bei gleicher Concentration zu liegen scheinen, durch einen Stern angezeigt sind. Weil bei Cu-$CuSO_4$ an dieser Stelle ebenfalls ein solches Maximum möglich ist, ist auch dorthin dieses Zeichen gesetzt; wegen der Unbestimmtheit ist der Zahlenwerth jedoch fortgelassen. Nur bei dem unpolarisirbaren Element Zn(amalg.)-$ZnSO_4$ tritt dieses Maximum nicht auf.

Nach dieser Tabelle zeigen die Elemente mit gleicher Säure an derselben Concentrationsstelle ihr Maximum; sollte dies bei den hier untersuchten wenigen Elementen Zufall sein, so bleibt dieser immerhin merkwürdig. Leider liessen sich, wie schon erwähnt, mit Kupferchloridlösungen keine Versuche anstellen.

Wir erhalten nun für die untersuchten Thermoelemente aus Metallen und ihren Metallsalzlösungen folgende Sätze:

1) die electromotorische Kraft steigt nicht der Temperaturdifferenz beider Contactstellen proportional, sondern in stärkerer Weise an;

2) bei constanter Temperaturdifferenz nimmt die Thermokraft im allgemeinen mit der Zeit in geringer Weise ab,

was jedenfalls durch chemische Processe an den Electroden oder in der Flüssigkeit hervorgerufen ist;

3) die electromotorischen Kräfte nehmen nicht immer mit der Concentration mehr und mehr zu, sondern zeigen auch Maxima und Minima;

4) für gleiche Säuren liegen diese Maxima an derselben Concentrationsstelle.

Während also Hr. Bouty eine weitgehende Constanz für die Thermokraft dieser selben Elemente, die ich untersucht habe, findet, mit Ausnahme derer für sehr starke Concentrationen von $ZnCl_2$, ist dies nach Satz 3) nicht der Fall. Auch vervollständigt Satz 1) die Angabe des Hrn. Bouty, dass die electromotorische Kraft erst bei mehr als 60° C. in stärkerer Weise, als die Temperaturdifferenz der Contactstellen ansteigt, insofern dieser Satz bei den untersuchten Substanzen für alle Temperaturen gilt.

### Anhang.

Zum Schluss will ich noch auf zwei Eigenthümlichkeiten aufmerksam machen, welche geeignet sind, die Wichtigkeit weiterer Untersuchungen zu bestätigen. Bei diesen folgenden Betrachtungen ist von den verdünnten Lösungen abgesehen.

1) Das Neumann'sche Gesetz sagt aus, dass Körper einer gleichen Gruppe, von gleichen Eigenschaften, z. B. einer Gruppe $RSO_4$, eine gleiche Atomwärme haben, d. h. dass das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht constant ist. Satz 4) sagt aber aus, dass die Maxima der Thermokraft für die Elemente, deren Flüssigkeit dieselbe Säure enthält, z. B. für die von der Form $RSO_4$, bei derselben Concentration liegen.

2) Es zeigt sich, dass die Leitungsfähigkeiten der untersuchten Lösungen fast an denselben Stellen ihr Maximum haben, wie die Thermokräfte. Um dies zu erkennen, seien die hierüber veröffentlichten[1]) Daten zusammengestellt. Die Zahlen sind die bekannten Kohlrausch'schen $10^8 k_{18}$, wo $10^8$ die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° C. angibt. Die Procentgehalte sind in wasserfreiem Salz ausgedrückt.

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 1. p. 572 u. ff.

Tabelle 7.

| P | $CuSO_4$ | $ZnSO_4$ | $CuN_2O_6$ | $ZnN_2O_6$ | $ZnCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | — | — | — | — | 345 |
| 55 | — | — | — | — | 467 |
| 50 | | — | — | — | 589 |
| 40 | — | — | — | — | 790 |
| 35 | — | — | 993 | — | — |
| 30 | — | 416 | — | — | 866 |
| 25 | — | 450 | 1019 | — | 860 |
| 20 | 465 | 439 | 952 | — | 853 |
| 15 | 395 | 389 | 803 | — | 767 |
| 10 | 300 | 301 | 595 | — | 680 |
| 5 | 177 | 179 | 341 | 353 | 452 |

Die Bestimmungen sind von F. Kohlrausch, Long und Freund gemacht. Auch in dieser Tabelle sind die Stellen, bei denen ein Maximum der Leitungsfähigkeit eintritt, durch eine Klammer bemerkbar gemacht. Für $ZnN_2O_6$ existiren nur zwei beobachtete Werthe, aus denen der angegebene berechnet ist; doch führt G. Wiedemann diese Flüssigkeit unter denjenigen an, welche ein Maximum aufweisen. Für $CuSO_4$ ist wieder die stärkste Concentration als Maximumort genommen. Es stimmen also die Maximumstellen für Thermokraft und Leitungsfähigkeit fast genau überein; nicht gilt dies für die Zahlengrössen, da sich für die Thermokraft bei den Substanzen die grössten Zahlen zeigen, wo für die Leitungsfähigkeit die kleinsten sind und umgekehrt; ja es scheint auch hier der für die Metalle bekannte Satz zu gelten, dass die thermoelectrisch wirksamsten Körper schlechte Leiter sind.

Die weitere Ausführung der gemachten Andeutungen muss einer späteren Arbeit überlassen bleiben, falls sich die ausgesprochenen Vermuthungen durch weitere spätere Versuche bestätigen sollten.

---

## IX. *Ueber singende und dabei hell leuchtende Flammen; von Eberhard Gieseler.*

Im Folgenden will ich einen Kunstgriff mittheilen, wodurch es gelingt, mit Gasflammen nicht allein verhältniss-

mässig kurze Glasröhren sicher zum Ansprechen zu bringen, sondern auch die Flammen hell leuchtend zu erhalten, was sowohl um die Flammenzacken im bewegten Spiegel weithin sichtbar zu zeigen, als auch um in einfacher Weise regelmässig intermittirendes Licht zu erhalten, erwünscht sein kann.

Wenn man in gewöhnlicher Weise einen Gasbrenner in den unteren Theil des senkrecht stehenden Glasrohres einführt, so hat man zwischen Brenneröffnung und Gasleitung zur Regelung immer einen Hahn eingeschaltet. Durch die enge Oeffnung im Hahn und durch die Flamme wird nun ein Hohlraum gewissermassen isolirt. Dieser Hohlraum hat einen Eigenton. Wesentlich ist es, dass dieser Eigenton mit demjenigen Tone übereinstimmt, den die vibrirende Flamme im Glasrohr erzeugt. Oder mit anderen Worten, es kommt darauf an, die Entfernung zwischen Brenneröffnung und Hahn richtig zu wählen. Selbstverständlich ist dasselbe auch durch seitliche Verbindung mit einem Hohlraum von entsprechender Grösse zu erzielen.

In einfacher Weise erreicht man den angestrebten Zweck, indem man das Brennerrohr durch einen langen Gummischlauch mit der Gasleitung verbindet, auf diesem durch einen verschiebbaren Quetschhahn die Regulirung besorgt, während der Gashahn ganz geöffnet ist. — Bei meinen Versuchen habe ich mit Brenneröffnungen von 1 bis 2 mm Weite gefunden, dass die Entfernung von Brenneröffnung bis Quetschhahn ungefähr der Länge des Glasrohres gleich ist. Durch Probiren findet man, von diesem Punkte ausgehend, die richtige Länge, bei der es auf Millimeter ankommt. Hat man eine Länge angenommen, so führt man den Brenner von unten nach oben in das Glasrohr, bis dieses anspricht; senkt man nun das Brennerrohr etwas gegen das Glasrohr, so wird man die Stelle finden, an der die Flamme sicher brennt und z. B. bei 1,5 m langen Glasröhren hell brennende vibrirende Flammen von mehr als 10 cm Länge erhalten können.

Bonn, im November 1886.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 4.

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXX.

## I. *Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstanten einiger Flüssigkeiten; von Gustaf Timberg.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—2.)

I. Als Capillaritätsconstanten einer Flüssigkeit werden wir in diesem Aufsatze bezeichnen die in Milligrammen gemessene Oberflächenspannung $\alpha$ und die specifische Cohäsion $a^2$, die in Quadratmillimetern gemessen wird und so mit $\alpha$ verbunden ist, dass $\alpha = a^2\sigma/2$ ($\sigma$ das specifische Gewicht).

Die Methode, die man am meisten angewendet hat, um die Aenderung der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur zu studiren, ist Messung der Steighöhe in engen cylindrischen Röhren, und solche Untersuchungen sind von den Herren Gay-Lussac, Frankenheim, Sondhauss, Brunner, Wolf, Schiff, Buliginsky u. a. ausgeführt worden.

Simon de Metz hat die Methode der Steighöhen ein wenig modificirt, Buys-Ballot hat die für das Losreissen einer Adhäsionsplatte nothwendige Kraft gemessen, Hr. Scholz dasselbe an umgekehrt in die Flüssigkeit eingetauchten und mit Flüssigkeit gefüllten Glashülsen, Hr. de Heen hat abfallende Tropfen gewogen. Alle diese Versuche wurden angestellt, um die Aenderung der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur zu bestimmen. Ausserdem hat Sondhauss beobachtet, dass die Tragkraft flüssiger Lamellen und dadurch auch die Capillaritätsconstanten der betreffenden Flüssigkeit sich mit der Temperatur ändern. Derselbe hat aber keine genauen Messungen angestellt, um die Grösse der Aenderung zu bestimmen.

Die Methoden, die ich, um die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur zu beobachten, ange-

wendet habe, sind drei: Bestimmung der Form flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit unter einem horizontalen Deckel, Messung der Tragkraft flüssiger Lamellen und Wägung abfallender Tropfen.[1])

II. Wenn man aus der Form einer flachen Luft- oder Gasblase in einer Flüssigkeit die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeit bestimmen will, misst man, wie bekannt (s. Fig. 1, die einen Meridianschnitt der Blase vorstellt), den verticalen Abstand vom Deckel zur Kuppe $K$ und vom Deckel zum Bauch $k$, und die einfache Gleichung:

$$(1) \qquad (K-k)^2 = a^2$$

würde die specifische Cohäsion geben, wenn die Luftblasen sehr gross wären. Eine genauere, aber viel complicirtere Formel ist von Hrn. Quincke abgeleitet worden.[2]) Von demselben sind aber auch[3]) empirische Tabellen aufgestellt worden, mit deren Hülfe man die einfachere Formel so corrigiren kann, dass man gute Werthe von $a^2$ bekommt.

Diesen Weg habe ich eingeschlagen, weil er viel bequemer ist und ebenso gut zum Ziele führt.

Für die Untersuchung habe ich denselben ausgezeichneten Glastrog benutzt, mit welchem Hr. Quincke die bekannten Untersuchungen über die Cohäsion von Salzlösungen und die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten ausgeführt hat, und welcher in Pogg. Ann. **153.** p. 181. 1878 und Taf. I. Fig. 8 vollständig beschrieben ist.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde die für das Entstehen der Luftblasen nöthige Luft durch den Mund

1) Die Untersuchungen mit den zwei ersten Methoden sind im Sommer 1885 in Heidelberg ausgeführt worden unter Leitung des Hrn. Geh. Hofr. G. Quincke, und gestatte ich mir, ihm für die freundliche Unterstützung in Rath und That, die er mir bei der Ausführung der Versuche und sonst immer hat zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Die dritte Methode habe ich in dem physikalischen Institute der Hochschule zu Stockholm angewendet, und bin ich dem dortigen Laborator, meinem Freunde Dr. K. Ångström, für die guten Rathschläge, die er mir besonders bei der Construction des Apparates gegeben hat, viel Dank schuldig.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **105.** p. 28. 1858.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 337. 1877.

eingeblasen, aber weil einige der von mir untersuchten Flüssigkeiten, nämlich Alkohol, Aether und Benzol, leicht Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen und dadurch ihren Concentrationsgrad ändern, habe ich, um den Wasserdampf zu entfernen, die Luft durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr gehen lassen.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit bei allen Untersuchungen über die Capillarität ist, alles ganz rein und sauber zu halten. Die geringste Verunreinigung, die oft kaum zu vermeiden ist, kann einen grossen Fehler verursachen. In dieser Beziehung hat der von mir benutzte Glastrog den grossen Vortheil, dass er auseinander genommen und ohne irgend einen Kitt wieder zusammengesetzt werden kann. Nach jeder Beobachtungsreihe wurde der Trog auseinander genommen, die verschiedenen Theile desselben wurden eine Zeit lang in einem Bade von concentrirter Schwefelsäure mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure erwärmt und schliesslich mit reinem Wasser abgespült und getrocknet, ehe sie wieder zusammengesetzt wurden.

Die untersuchten Flüssigkeiten versuchte ich so rein wie möglich zu erhalten. Vor dem Gebrauche wurden sie durch starkes Kochen von Luft möglichst befreit.

Zu Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen diente ein kupfernes Gefäss, einem gewöhnlichen Luftbade oder Trockenapparate ähnlich, mit doppelten Wänden. Das kupferne Gefäss stellte ich auf einen Dreifuss und diesen auf ein mit drei Stellschrauben versehenes Brett. Hierdurch ward es möglich, so zu nivelliren, dass der Deckel des Glastroges, der sich im Inneren des kupfernen Gefässes befand, genau horizontal stand. In passender Höhe waren in den Seitenwänden ovale Oeffnungen angebracht, durch welche man die flachen Luftblasen mit einem Mikroskope beobachten konnte. Diese Oeffnungen waren aussen und innen mit Glimmer bedeckt, sodass der Wärmeaustausch zwischen dem Inneren des Trockenapparates und der äusseren Luft sehr gering war.

Den Zwischenraum zwischen den doppelten Wänden füllte man nach Belieben mit Eis oder mit Wasser, welches

durch einen Bunsen'schen Brenner auf eine passende Temperatur gebracht werden konnte.

Um die Strahlung der Wärme durch die Thür, die aus einer einfachen Platte bestand, möglichst zu verhindern, bedeckte ich, nachdem der Glastrog eingesetzt und die Thür geschlossen war, die ganze Vorderseite mit einem dicken Filze.

Weil es nothwendig war, sich zu überzeugen, dass bei jeder Ablesung die Flüssigkeit in dem Troge und die umgebende Luft im Trockenapparate dieselbe Temperatur hatten, musste man zwei Thermometer haben.

Da aus den Untersuchungen des Hrn. Quincke[1]) hervorgeht, dass eine Luftblase in einer Flüssigkeit und besonders in einer Salzlösung sich sehr schnell mit der Zeit ändert, war es unmöglich, mehrere Ablesungen an einer und derselben Blase anzustellen, sondern es musste jedesmal eine neue Blase hergestellt werden.

Die Blasen wurden durch ein Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet, dessen Vergrösserung ein wenig mehr als 15 betrug, und als ich hinreichende Uebung besass, um die richtige Beleuchtung herzustellen, konnte ich mit ziemlicher Sicherheit ein Zehntel von einem Theilstriche schätzen, d. h. etwa 0,006 mm ablesen.

Die Luftblasen, die ich beobachtete, hatten im allgemeinen einen Durchmesser von 25—30 mm, und wenn man einen Blick auf die schon (p. 546) erwähnten Quincke'schen Correctionstabellen wirft, findet man, dass bei dieser Grösse ein Fehler in der Bestimmung des Durchmessers, wenn er sogar ein ganzes Millimeter beträgt, nur einen geringen Einfluss auf den Werth von $a^2$ hat. Deshalb verwandte ich auch keine besondere Sorgfalt auf diese Messung.

Bei jeder Temperatur sind im allgemeinen zwei oder drei Ablesungen an verschiedenen Blasen gemacht und das Mittel in die Tabellen eingeführt, auch wenn der Temperaturunterschied ein Paar Zehntelgrade betrug.

Für die specifischen Gewichte ist das des Wassers von 4° als Einheit genommen; die specifischen Gewichte bei den ver-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 568 u. ff. 1877.

schiedenen Temperaturen sind für Wasser nach Depretz, für Alkohol, Aether und Benzol nach Kopp, für die Salzlösungen nach Gerlach berechnet.

| Temperatur $t^0$ | Spec. Gewicht $\sigma$ | $K - k$ | Durchmesser $d$ | Spec. Cohäsion (corrigirt) $a^2$ | Oberflächenspannung $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Alkohol.** | | |
| | | mm | mm | qmm | mg |
| 5,4° | 0,8121 | 2,580 | 22 | 5,878 | 2,386 |
| 7,5 | 0,8106 | 2,580 | 25 | 5,946 | 2,410 |
| 15,9 | 0,8032 | 2,569 | 24 | 5,878 | 2,360 |
| 16,3 | 0,8028 | 2,515 | 35 | 5,837 | 2,343 |
| 36,0 | 0,7858 | 2,446 | 34 | 5,534 | 2,174 |
| 37,1 | 0,7846 | 2,414 | 37 | 5,400 | 2,118 |
| 68,0 | 0,7561 | 2,332 | 28 | 4,945 | 1,869 |
| 72,2 | 0,7528 | 2,287 | 30 | 4,808 | 1,810 |
| | | | **Benzol aus Steinkohlentheer.** | | |
| 4,1° | 0,8952 | 2,730 | 32,5 | 6,871 | 3,075 |
| 6,4 | 0,8930 | 2,736 | 29,0 | 6,842 | 3,055 |
| 7,0 | 0,8923 | 2,720 | 33,1 | 6,821 | 3,005 |
| 10,5 | 0,8884 | 2,704 | 27,9 | 6,643 | 2,951 |
| 15,5 | 0,8831 | 2,698 | 27,2 | 6,577 | 2,904 |
| 22,5 | 0,8756 | 2,643 | 30,3 | 6,418 | 2,809 |
| 29,0 | 0,8682 | 2,637 | 27,5 | 6,298 | 2,734 |
| 36,0 | 0,8612 | 2,617 | 29,0 | 6,261 | 2,696 |
| 48,0 | 0,8482 | 2,554 | 30,0 | 5,989 | 2,540 |
| 56,1 | 0,8395 | 2,482 | 30,0 | 5,662 | 2,377 |
| 60,5 | 0,8343 | 2,453 | 33,8 | 5,554 | 2,317 |
| | | | **Benzol aus Benzoësäure.** | | |
| 5,4° | 0,8928 | 2,719 | 31,5 | 6,829 | 3,049 |
| 6,7 | 0,8917 | 2,716 | 30,0 | 6,805 | 3,028 |
| 10,5 | 0,8876 | 2,704 | 30,1 | 6,770 | 3,004 |
| 20,3 | 0,8718 | 2,659 | 32,5 | 6,533 | 2,848 |
| 20,7 | 0,8714 | 2,652 | 31,5 | 6,492 | 2,829 |
| 31,0 | 0,8658 | 2,583 | 32,0 | 6,166 | 2,669 |
| 34,0 | 0,8626 | 2,589 | 28,2 | 6,115 | 2,631 |
| 40,5 | 0,8555 | 2,544 | 31,0 | 5,975 | 2,557 |
| 52,0 | 0,8429 | 2,489 | 29,5 | 5,631 | 2,373 |
| 59,0 | 0,8352 | 2,479 | 22,5 | 5,458 | 2,279 |
| 70,1 | 0,8231 | 2,442 | 29,6 | 5,256 | 2,163 |
| | | | **Aether.** | | |
| 2,6° | 0,7563 | 2,372 | 28,5 | 5,142 | 1,945 |
| 4,3 | 0,7544 | 2,349 | 32,0 | 5,100 | 1,923 |
| 7,9 | 0,7502 | 2,333 | 30,1 | 5,017 | 1,881 |
| 13,0 | 0,7446 | 2,307 | 27,8 | 4,846 | 1,804 |
| 20,2 | 0,7357 | 2,268 | 30,0 | 4,741 | 1,744 |
| 25,7 | 0,7269 | 2,248 | 27,5 | 4,589 | 1,668 |

| Temperatur $t^0$ | Spec. Gewicht $\sigma$ | $K - k$ | Durchmesser $d$ | Spec. Cohäsion (corrigirt) $a^2$ | Oberflächenspannung $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Wasser. | | |
| | | mm | mm | qmm | mg |
| 4,75° | 1,0000 | 4,196 | 29,5 | 16,24 | 8,121 |
| 9,00 | 0,9998 | 4,159 | 28,2 | 16,06 | 8,028 |
| 19,35 | 0,9984 | 4,088 | 27,8 | 15,54 | 7,757 |
| 34,50 | 0,9943 | 4,075 | 27,0 | 15,48 | 7,676 |
| 36,55 | 0,9936 | 4,044 | 28,5 | 15,16 | 7,532 |
| 38,50 | 0,9929 | 4,024 | 30,0 | 14,90 | 7,398 |
| 47,20 | 0,9895 | 4,017 | 29,5 | 14,88 | 7,362 |
| 55,00 | 0,9858 | 3,987 | 27,4 | 14,82 | 7,305 |
| 75,00 | 0,9750 | 3,850 | 24,0 | 14,07 | 6,860 |
| 80,20 | 0,9719 | 3,834 | 33,7 | 13,56 | 6,589 |
| | | | Kohlensaure Kalilösung. | | |
| 6,90° | 1,4247 | 3,922 | 31,2 | 14,03 | 9,993 |
| 24,06 | 1,4154 | 3,825 | 32,3 | 13,46 | 9,526 |
| 48,12 | 1,4019 | 3,766 | 29,0 | 13,14 | 9,210 |
| 69,52 | 1,3893 | 3,674 | 31,0 | 12,41 | 8,620 |
| | | | Chlorcalciumlösung. | | |
| 6,73° | 1,4007 | 3,857 | 32,2 | 13,68 | 9,581 |
| 18,00 | 1,3938 | 3,798 | 34,3 | 13,26 | 9,241 |
| 46,65 | 1,3755 | 3,744 | 29,9 | 12,89 | 8,867 |
| 65,47 | 1,3631 | 3,694 | 29,7 | 12,55 | 8,553 |
| | | | Chlorstrontiumlösung. | | |
| 6,2° | 1,3357 | 3,779 | 29,0 | 13,17 | 8,800 |
| 21,5 | 1,3282 | 3,637 | 28,5 | 12,24 | 8,130 |
| 44,1 | 1,3147 | 3,586 | 34,5 | 11,82 | 7,775 |
| 70,0 | 1,2994 | 3,436 | 31,5 | 10,85 | 7,049 |

III. Die zweite von mir benutzte Methode, um die Aenderung der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur zu bestimmen, besteht in Messung der Tragkraft dünner Flüssigkeitslamellen.

Ich habe dabei die Versuche ähnlich wie Sondhauss[1]) angestellt, indem ich an dem Wagebalken einer gewöhnlichen Wage statt der einen Schale einen kreisförmigen Platinring genau horizontal aufhängte und in Berührung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit brachte. Wenn man auf die Schale der anderen Seite des Wagebalkens Gewichte vorsichtig

1) Sondhauss, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 27. 1878.

auflegt, hebt sich der Ring ein wenig in die Höhe, und eine Flüssigkeitslamelle entsteht, deren Tragkraft die aufgelegten Gewichte misst.

Wenn $\alpha$ wie gewöhnlich die Oberflächenspannung, $d_i$ und $d_a$ den inneren und äusseren Durchmesser des Ringes bezeichnen, und $P$ das grösste Gewicht ist, das man auflegen kann, ehe die Lamelle abreisst, so hat man, wenn es nicht allzu genau sein soll, für die Bestimmung von $\alpha$ die Gleichung:

$$P = \pi (d_i + d_a) \alpha . \tag{2}$$

Diese Methode ist sehr bequem und gibt übereinstimmende Resultate für Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Aether, Oele und Benzol. Für wässerige Salzlösungen dagegen zeigte sich diese Methode vollständig unbrauchbar. Während bei einer gewissen Temperatur die Schwankungen in den einzelnen Ablesungen für die eben genannten Flüssigkeiten nur sehr gering, fast unmerklich waren, konnten sie für Salzlösungen so gross sein, dass die Capillaritätsconstanten auf diese Weise nicht zu bestimmen waren. So konnte man z. B. 1400 mg auflegen, ehe eine frisch gebildete Lamelle von Chlorstrontiumlösung zerriss, eine zwei Minuten darauf gebildete zerriss bei etwa 1350, eine dritte schon bei 1320 u. s. w. Wenn man ein kleineres Gewicht, z. B. 1250 mg auflegte, hielt die Lamelle nur eine kurze Zeit zusammen. Lamellen von Chlorcalcium- und kohlensaurer Kalilösung zeigten eine ähnliche schnelle Abnahme der Tragkraft mit der Zeit.

Eine Erklärung dieser Erscheinung kann man wohl kaum in der Verdampfung und der damit zusammenhängenden Abkühlung und Aenderung der Concentration suchen. Unzweifelhaft hat die Oberflächenschicht Eigenschaften, die noch nicht vollständig bekannt sind, und es ist wohl nicht unmöglich, dass dort eine chemische Zersetzung derart stattfinden kann, dass eine Spur Flüssigkeit von kleinerer Oberflächenspannung als die Lösung frei wird. Wenn aber dies der Fall wäre, würde sich sofort diese Flüssigkeit auf der Oberfläche ausbreiten, und die Tragkraft der Lamelle abnehmen.

Dass die Oberflächenspannung immer mit der Zeit abnimmt, und dass diese Abnahme für Salzlösungen bedeutend grösser ist und viel schneller vor sich geht, als für die übrigen von mir untersuchten Flüssigkeiten, ist bekannt. Da auch constatirt ist, dass die Oberflächenspannung viel schneller abnimmt, wenn die freie Fläche gross ist, als wenn sie klein ist[1]), darf man sich nicht wundern, dass die Tragkraft der Salzlösungslamellen sich zu schnell und zu bedeutend ändert, um als Maass der Capillaritätsconstanten zu dienen.

Der Platinring, mit welchem ich die Versuche anstellte, hatte einen inneren, resp. äusseren Durchmesser von 30,05, resp. 30,50 mm, wodurch die Gleichung (2) in:

$$\alpha = \frac{P}{60{,}55\,\pi} \tag{3}$$

übergeht.

Für die Abkühlung und Erwärmung wendete ich den schon beschriebenen Trockenapparat an und setzte darüber eine gewöhnliche Wage mit durchbohrtem Boden. Um die Strahlung der Wärme und die ungleichförmige Erwärmung der Wage möglichst zu verhindern, brachte ich ausser dem Schemel, auf welchem die Wage stand, noch ein dickes Brett zwischen Wage und Trockenapparat und machte das für den Durchgang des Aufhängefadens nöthige Loch im Brette so klein wie möglich.

Vor jeder Versuchsreihe wurde der Platinring durch Glühen in einer Bunsen'schen Flamme gereinigt und der Stiel, an dem er aufgehängt war, so gebogen, dass er genau horizontal hing.

Die Bestimmung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Luft im Kupferkasten konnte jetzt nicht mehr mit Thermometern gemacht werden, weil bei dieser Anordnung kein Platz für sie war, sondern musste mit einem Thermomultiplicator geschehen. Die Ablesungen wurden gemacht, wenn Flüssigkeit und umgebende Luft dieselbe Temperatur hatten; die Wärmeausgleichung ging bei dieser Methode viel schneller vor sich, als bei der ersten, weil man

1) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 568. 1877.

nur sehr wenig Flüssigkeit brauchte, und der grosse Glastrog jetzt durch ein dünnes Uhrglas ersetzt war.

Diese Methode gibt so übereinstimmende Resultate, dass bei jeder Temperatur eine einzige Ablesung genügt, um $P$ genau zu bestimmen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angeführt.

| Temperatur $t^0$ | Spec. Gewicht $\sigma$ | Tragkraft der Lamelle $P$ | Oberflächenspannung $\alpha$ | Spec. Cohäsion $a^2$ |
|---|---|---|---|---|
| | | **Alkohol.** | | |
| | | mg | mg | qmm |
| 11,95° | 0,8065 | 343 | 2,612 | 6,477 |
| 19,05 | 0,8004 | 331 | 2,521 | 6,299 |
| 30,50 | 0,7907 | 316 | 2,406 | 6,085 |
| 33,00 | 0,7884 | 315 | 2,399 | 6,084 |
| 54,00 | 0,7695 | 293 | 2,231 | 5,798 |
| 59,20 | 0,7645 | 287 | 2,186 | 5,719 |
| | | **Benzol aus Benzoësäure.** | | |
| 8,0° | 0,8904 | 668 | 3,512 | 7,886 |
| 8,4 | 0,8896 | 662 | 3,480 | 7,823 |
| 17,0 | 0,8804 | 628 | 3,301 | 7,498 |
| 17,4 | 0,8800 | 627 | 3,296 | 7,491 |
| 44,8 | 0,8507 | 553 | 2,907 | 6,834 |
| 47,0 | 0,8486 | 547 | 2,876 | 6,779 |
| 60,3 | 0,8337 | 519 | 2,729 | 6,546 |
| 61,8 | 0,8322 | 512 | 2,692 | 6,471 |
| | | **Wasser.** | | |
| 9,0° | 0,9998 | 1521 | 7,995 | 15,99 |
| 9,9 | 0,9997 | 1520 | 7,989 | 15,98 |
| 20,8 | 0,9981 | 1482 | 7,791 | 15,62 |
| 21,3 | 0,9978 | 1481 | 7,785 | 15,61 |
| 32,9 | 0,9949 | 1426 | 7,496 | 15,07 |
| 58,9 | 0,9839 | 1317 | 6,923 | 14,04 |
| 63,3 | 0,9817 | 1289 | 6,776 | 13,80 |

IV. Da die Salzlösungen sich mit dieser Methode nicht untersuchen liessen, und es von Interesse ist, zu sehen, in wie fern verschiedene Untersuchungsmethoden übereinstimmende Resultate ergeben, so wurde noch eine dritte Methode benutzt, die Bestimmung des Gewichtes abfallender Tropfen.

Wenn $r$ den Radius der Röhre, $P$ das Gewicht des ab-

fallenden Tropfens, und $\alpha$ die Oberflächenspannung der betreffenden Flüssigkeit bezeichnet, ist:

$$P = 2\pi r \alpha \tag{4}$$

die Formel, die man für gewöhnlich benutzt, um die Capillaritätsconstante auf diese Weise zu bestimmen. Die Formel ist aber nur insofern richtig, dass das Gewicht des Tropfens proportional der Oberflächenspannung ist. Der Proportionalitätsfactor $2\pi r$ ist zu gross, und die absolute Grösse der Capillaritätsconstante können wir also nicht durch diese Gleichung bestimmen. Da ich aber nur die Aenderung der Constanten mit der Temperatur untersuchen will, brauche ich die absolute Grösse nicht, sondern kann mich mit relativen Werthen begnügen.

Der für die Erwärmung jetzt benutzte Apparat hatte, wie der schon beschriebene, doppelte Wände, war aber cylindrisch, aus Zink angefertigt, ohne Thür und oben offen. Als Deckel diente ein kleineres, etwa zwei Zoll hohes Gefäss, ebenfalls aus Zink und gerade so gross, dass es bis zu einem Ringe $R$ (s. Fig. 2) in das grössere eingeschoben werden konnte. Dieser Deckel wurde mit Gyps voll gegossen, um den Durchgang der Wärme zu verhindern, wobei jedoch verschiedene Löcher offen gehalten wurden. In das eine wurde ein Thermometer $T$ eingesetzt, in zwei andere dicke Messingdrähte $A$ und $B$, die sich leicht verschieben und drehen liessen. Der erste war in seinem unteren Ende so umgebogen, dass ein Glasbecher $K$ mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an ihm aufgehängt werden konnte, an den anderen wurde eine horizontale Messingplatte $M$ befestigt, auf welche man den kleinen Becher $k$ für die Ansammlung der fallenden Tropfen stellte. Durch ein viertes Loch ging der Stiel einer Pincette $P$, mit welcher die heberförmige Capillarröhre, von derem unteren Ende die Tropfen abfielen, festgehalten wurde. Weiter war im Deckel eine grössere Oeffnung $O$ und nach unten gerichtet zwei feste Drähte $s$ und $s_1$ für einen gleich zu beschreibenden Zweck.

Bei dem Beginnen der Versuchsreihe wurde $A$ so gedreht,

dass der Becher *K* unter den kürzeren Schenkel des Hebers kam, und der Deckel wurde eingeschoben, nachdem man sich überzeugt hatte, dass der längere Schenkel des Hebers genau vertical stand. Die Oeffnung *O* wurde mit einem Korke verschlossen, wodurch das Innere des Zinkgefässes von der äusseren Luft vollständig abgesperrt war. Durch Hebung und Senkung des Bechers *K* und der Pincette *P* konnte die Ausflussgeschwindigkeit constant gehalten werden. Mittelst einer schnellen Drehung der Stange *B* brachte man den Becher *k* gerade unter den längeren Schenkel der Capillarröhre, und wenn die gewünschte Anzahl Tropfen — bei meinen Versuchen jedesmal 20 — aufgesammelt waren, wurde durch eine neue Drehung das Gefäss *k* entfernt. Bei diesen Drehungen kamen die eben erwähnten Drähte *s* und $s_1$ zur Anwendung, indem sie so angebracht waren, dass wenn der horizontale Theil *h* der Stange *B* sich gegen $s_1$ lehnte, die Tropfen gerade in *k* fielen, und, wenn man *B* in die Höhe mit *h* immer gegen *s* gedrückt hob, *k* in die Mitte der Oeffnung *O* eintraf, während diese durch die Platte *M* unten geschlossen wurde. Jetzt nahm man den Kork weg, um *k* mit einer Zange aufzunehmen, und das Innere blieb noch abgesperrt.

Ehe der Becher *k* wieder eingesetzt wurde, trocknete ich ihn und brachte ihn auf eine höhere Temperatur als die im Inneren des Zinkcylinders. War er kälter, so bildete sich ein Niederschlag von den Dämpfen, mit welchen das Innere gesättigt war, und dieser Niederschlag verdampfte nur sehr langsam. Zu warm durfte der Becher auch nicht sein, denn in diesem Falle hätte bei der Berührung mit dem heissen Glase ein Theil der ersten Tropfen verdampfen können.

Für eine ganze Versuchsreihe wendete ich nur eine Röhre an, und obgleich ich für meine Berechnungen den Röhrenradius nicht brauche, habe ich ihn doch möglichst genau mit der Theilmaschine gemessen und gebe ihn in den Tabellen an.

| Temperatur $t$ | Spec. Gewicht $\sigma$ | Gewicht eines Tropfens $P$ |
|---|---|---|
| **Wasser.** Röhrenradius 0,3320 mm. | | |
| | | mg |
| 4,2° | 1,0000 | 13,16 |
| 15,5 | 0,9991 | 12,81 |
| 24,7 | 0,9972 | 12,56 |
| 42,6 | 0,9914 | 11,90 |
| 58,6 | 0,9841 | 11,36 |
| 70,2 | 0,9779 | 10,94 |
| **Chlorcalciumlösung.** Röhrenradius 0,4188 mm. | | |
| 4,4° | 1,2898 | 19,58 |
| 5,3 | 1,2894 | 19,54 |
| 12,4 | 1,2862 | 19,37 |
| 15,3 | 1,2847 | 19,28 |
| 34,0 | 1,2748 | 18,90 |
| 41,3 | 1,2708 | 18,65 |
| 51,3 | 1,2650 | 18,41 |
| 53,1 | 1,2639 | 18,17 |

| Temperatur $t$ | Spec. Gewicht $\sigma$ | Gewicht eines Tropfens $P$ |
|---|---|---|
| **Kohlens. Kalilösung.** Röhrenradius 0,4350 mm. | | |
| | | mg |
| 6,0° | 1,3496 | 20,07 |
| 16,6 | 1,3443 | 19,82 |
| 30,7 | 1,3368 | 19,42 |
| 45,6 | 1,3287 | 18,84 |
| 68,9 | 1,3150 | 17,90 |
| 83,9 | 1,3064 | 17,06 |
| **Chlorstrontiumlösung.** Röhrenradius 0,3652 mm. | | |
| 5,4° | 1,3014 | 16,40 |
| 17,6 | 1,2956 | 16,05 |
| 30,9 | 1,2885 | 15,62 |
| 43,6 | 1,2807 | 15,25 |
| 52,6 | 1,2761 | 14,93 |
| 63,2 | 1,2699 | 14,58 |

V. Wenn wir die Resultate der vorigen Abtheilungen graphisch darstellen wollen, sodass die Abscissen die Temperaturen und die Ordinaten die entsprechenden Oberflächenspannungen $\alpha$ vorstellen, finden wir, dass die durch Verbindung der einzelnen $\alpha$-Werthe entstandene Curve so nahe eine Gerade ist, dass man die Abweichungen als Beobachtungsfehler erklären kann. Kann $\alpha$ als eine lineäre Function der Temperatur dargestellt werden, so würde dies mit $a^2$ oder der specifischen Cohäsion nicht der Fall sein können, weil $a^2 = 2\alpha/\sigma$ ist. $a^2$ als Function von $t$ würde also höhere Potenzen als die erste enthalten, aber schon der Coëfficient des $t^2$ ist so klein, dass der Fehler, den man durch Vernachlässigung dieses Gliedes begeht, viel kleiner ist als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Wir wollen deshalb sowohl $a^2$ als $\alpha$ als lineäre Functionen der Temperatur darstellen, also:

$$\alpha = \alpha_0 - nt = \alpha_0(1 - \nu t), \tag{5}$$

$$a^2 = a_0^2 - mt = a_0^2(1 - \mu t), \tag{6}$$

wo $\alpha_0$ und $a_0^2$ die Oberflächenspannung und specifische Cohäsion bei $0^0$, $t$ die Temperatur nach Celsius und endlich $n$, $m$, $\nu$, $\mu$ constante Coëfficienten, die nur von der Flüssigkeit abhängen, bezeichnen.

Die Constanten $a_0$, $a_0^2$, $n$, $m$ findet man durch die Methode der kleinsten Quadrate aus den Tabellen der Abtheilungen II und III, $\nu$ und $\mu$ werden leicht aus jenen abgeleitet, da $\nu = n/\alpha_0$ und $\mu = m/a_0^2$ ist.

Durch die dritte Methode findet man zwar keine Capillaritätsconstante, sondern die mit $\alpha$ proportionale Grösse $P$. Mit der Methode der kleinsten Quadrate kann man die wahrscheinlichsten Werthe $P_0$ und $k$ in der Gleichung:

$$P = P_0 - kt,$$

aus den Tabellen der Abtheilung IV bestimmen. Wenn wir diese Gleichung durch $P_0$ dividiren, bekommen wir:

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{k}{P_0}t,$$

und weil:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0},$$

ist $k/P_0$ eben die Constante $\nu$ der Gleichung (5).

Aus der Relation $\alpha = a^2\sigma/2$ folgt:

$$\frac{P\sigma_0}{P_0\sigma} = \frac{a^2}{a_0^2},$$

und aus den Tabellen über $P$ und $\sigma$ können wir also auch die Constante $\mu$ der Gleichung (6) ableiten.

In der folgenden Tabelle sind die nach der Methode der kleinsten Quadrate wahrscheinlichsten Werthe der in die Gleichungen (5) und (6) eingehenden Constanten für die von mir untersuchten Flüssigkeiten zusammengestellt. Die Zahl in der zweiten Columne gibt die Untersuchungsmethode an: 1 bezeichnet die Blasenmethode, 2 die Hagen-Sondhauss'sche und 3 die Tropfenmethode. In der dritten Columne wird das specifische Gewicht der Flüssigkeiten bei $0^0$ angegeben, Wasser von $4^0$ als Einheit genommen.

| Flüssigkeit | Methode | Spec. Gew. | $a_0$ | $n \cdot 10^5$ | $\nu \cdot 10^6$ | $a_0^2$ | $m \cdot 10^5$ | $\mu \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mg | | | qmm | | |
| Alkohol | 1 | 0,8166 | 2,475 | 9015 | 3642 | 6,074 | 1691 | 2784 |
| „ | 2 | 0,8166 | 2,696 | 8658 | 3212 | 6,603 | 1521 | 2304 |
| Benzol (aus Steinkohlentheer) | 1 | 0,8993 | 3,116 | 1321 | 4239 | 6,938 | 2288 | 3298 |
| „ (aus Benzoësäure) | 1 | 0,8985 | 3,123 | 1370 | 4386 | 6,960 | 2431 | 3493 |
| „ ( „ „ ) | 2 | 0,8985 | 3,584 | 1464 | 4084 | 7,972 | 2496 | 3123 |
| Aether | 1 | 0,7592 | 1,971 | 1171 | 5944 | 5,192 | 2342 | 4510 |
| Wasser | 1 | 0,9998 | 8,204 | 1854 | 2208 | 16,347 | 3190 | 1951 |
| „ | 2 | 0,9998 | 8,236 | 2249 | 2732 | 16,413 | 4063 | 2475 |
| „ | 3 | 0,9998 | — | — | 2536 | — | — | 2252 |
| $CaCl_2$-Lösung | 1 | 1,4049 | 9,626 | 1652 | 1716 | 13,71 | 1783 | 1301 |
| „ | 3 | 1,2916 | — | — | 1338 | — | — | 0959 |
| $SrCl_2$-Lösung | 1 | 1,3384 | 8,856 | 2588 | 2923 | 13,23 | 3401 | 2572 |
| „ | 3 | 1,3036 | — | — | 1895 | — | — | 1513 |
| $K_2CO_3$-Lösung | 1 | 1,4280 | 10,11 | 2081 | 2059 | 14,16 | 2428 | 1715 |
| „ | 3 | 1,3521 | — | — | 1881 | — | — | 1528 |

Aus dieser Zusammenstellung ergibt es sich, dass von den untersuchten Flüssigkeiten Aether diejenige ist, deren Capillaritätsconstanten sich mit der Temperatur am stärksten ändern; dann folgen: Benzol, Alkohol, Wasser und die Salzlösungen.

Wenn es gestattet wäre, die experimentell in einem kleinen Gebiete der Temperaturscala gefundene Gleichung:

$$a^2 = a^2_0 (1 - \mu t)$$

auf höhere Temperaturen anzuwenden, würde man die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit aufhört, in einer Capillarröhre oder an einer verticalen Wand zu steigen, d. h. die kritische Temperatur, dadurch bestimmen können, dass man für das gefundene $\mu$ den Factor $1 - \mu t$ gleich Null setzte. Dabei zeigt es sich immer, dass man zu einer Temperatur kommt, die bedeutend höher ist als die für die kritische Temperatur wirklich gefundene. Man hat als kritische Temperatur für Alkohol etwa 230° gefunden, während die Extrapolation mit dem von mir gefundenen $\mu$ 350° geben würde, was darauf hindeutet, dass die $a^2$-Curve bei höheren Temperaturen eine stärkere Neigung gegen die Abscissenaxe als bei gewöhnlicher Temperatur hat. Ganz ähnlich verhält

sich Aether, der bei 190° nicht mehr in Capillarröhren steigt, während meine Formel, bis auf so hohe Temperaturen ausgedehnt, für das Aufhören dieser Erscheinung 220° geben würde.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Curve, welche die Steighöhen in Capillarröhren bei verschiedenen Temperaturen darstellt, wenigstens bei Temperaturen, die in der Nähe des kritischen Punktes liegen, gegen die $t$-Axe concav ist, und wenn man einen so kleinen Theil der Curve untersucht, dass man diese Concavität nicht entdeckt, sondern die Curve als eine Gerade betrachtet, ist es deutlich, dass je näher dem kritischen Punkte das untersuchte Temperaturintervall liegt, um so grösser muss die Neigung gegen die $t$-Axe oder, mit anderen Worten, um so grösser muss $\mu$ sein.

Und in der That ist dies gerade, war wir gefunden haben: für Aether mit der niedrigsten kritischen Temperatur hat $\mu$ den grössten Werth, für Alkohol einen kleineren und für Wasser, wo das untersuchte Temperaturintervall am weitesten von dem kritischen Punkte liegt, ist $\mu$ noch kleiner. Ist dies richtig, so muss die kritische Temperatur des Benzols, das man in dieser Beziehung nicht untersucht hat, zwischen der des Aethers und der des Alkohols liegen.[1])

Im grossen und ganzen ist die Uebereinstimmung so gross, wie man mit so verschiedenen Untersuchungsmethoden erwarten kann. Für Chlorstrontiumlösung jedoch ergab die Blasenmethode so grosse $\nu$ und $\mu$, dass man befürchten muss, der untersuchte Stoff sei unrein gewesen, oder irgend eine andere Ursache habe störend eingewirkt. Die Beobachtungen sind in Heidelberg ausgeführt und die Rechnungen nachher in Schweden, wo die für eine neue Beobachtungsserie nöthigen Apparate mir nicht mehr zu Gebote standen.

---

1) Wie man aus der letzten Tabelle sieht, gibt für alle Salzlösungen die Tropfenmethode kleinere Werthe von $\nu$ und $\mu$ als die Blasenmethode. Es ist aber auch zu berücksichtigen, dass die zuerst untersuchten Lösungen concentrirter waren als die anderen. Da man bis jetzt nicht wissen kann, ob die Verschiedenheit von der Methode oder von dem Concentrationsgrade herrührt, werde ich bald hierauf zurückkommen und dann den Einfluss der Concentration näher untersuchen.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von $a_0^2$, $m$ und $\mu$ zusammengestellt, die von anderen Beobachtern gefunden worden sind, wobei zu bemerken ist, dass die von Brunner und Wolf angegebenen Zahlen wegen der Sorgfalt, mit welcher die Beobachtungen ausgeführt worden sind, das grösste Vertrauen verdienen.

Dass Frankenheim, Brunner und Wolf für Wasser so überraschend übereinstimmende Resultate nicht nur betreffend $a_0^2$ selbst, sondern auch für dessen Abhängigkeit von der Temperatur bekommen haben, lässt sich dadurch erklären, dass sie sich alle drei derselben Untersuchungsmethode bedient haben.

Für Wasser sind von Buys-Ballot zwei verschiedene Zahlen angegeben, theils seine eigenen, theils diejenigen, die Merian aus denselben Beobachtungen durch eine andere und genauere Berechnungsmethode gefunden hat.

Hr. Scholz bekommt mit seiner Hülsenmethode Resultate, die seiner Meinung nach „eine erfreuliche Uebereinstimmung" mit den Brunner'schen zeigen; wenn man aber aus seinen Tabellen $\mu$ nach der Methode der kleinsten Quadrate ausrechnet, findet man, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die Uebereinstimmung gar nicht gross.

| Beobachter | Methode | $\sigma_0$ | $\alpha_0$ | $a_0^2$ | $m$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| | | Alkohol. | | | | |
| | | | mg | qmm | | |
| Buys-Ballot[1]) | Adhäsionsplatte | — | — | 6,24 | 0,0085 | 0,001 362 |
| Frankenheim[2]) | U-Röhre | 0,8208 | 2,483 | 6,05 | 0,01164 | 0,001 924 |
| „ | „ | 0,9274 | 2,973 | 6,41 | 0,01203 | 0,001 877 |
| „ | „ | 0,9667 | 3,514 | 7,27 | 0,01354 | 0,001 862 |
| Scholz[3]) | Hülsenmethode | 0,8114 | 2,409 | 6,6128 | 0,08189 | 0,013 79 |

1) Buys-Ballot, De Synaphia et Prosaphia, Trajecti ad Rhenum. 1844.

2) Frankenheim, Pogg. Ann. 72. p. 200 u. f. 1847.

3) Scholz, Programm des Kgl. Kath. Gymnasiums zu Gross-Glogau. 1881. p. 9 u. 10.

| Beobachter | Methode | $\sigma_0$ | $a_0$ | $a_0^2$ | $m$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| | | Aether. | | | | |
| | | | mg | qmm | | |
| Frankenheim[1]) | U-Röhre | 0,7370 | 1,989 | 5,40 | 0,02538 | 0,004 700 |
| Brunner[4]) | Gewöhnliche | 0,7366 | 1,971 | 5,354 | 0,02801 | 0,005 232 |
| Wolf[5]) | Capillarröhre | — | — | — | — | 0,004 607 |
| Scholz[8]) | Hülsenmethode | 0,7364 | 1,99 | 5,296 | 0,05127 | 0,009 680 |
| | | Wasser. | | | | |
| Brunner[4]) | Capillarröhre | 1,0000 | 7,666 | 15,332 | 0,02864 | 0,001 868 |
| Buys-Ballot[6]) | Adhäsionsplatte | „ | 7,653 | 15,306 | 0,04824 | 0,003 152 |
| Merian's Berechnungen[7]) | „ | „ | 7,999 | 15,999 | 0,05155 | 0,003 222 |
| Frankenheim[1]) | U-Röhre | „ | 7,683 | 15,366 | 0,02881 | 0,001 875 |
| Simon de Metz[8]) | Eigene Methode | „ | 8,12 | 16,24 | 0,0415 | 0,002 55 |
| Wolf[5]) | Gewöhnliche | „ | 7,884 | 15,768 | 0,02865 | 0,001 817 |
| Buliginsky[9]) | Capillarröhre | „ | — | — | — | 0,001 980 |

Upsala, 1886.

4) Brunner, Pogg. Ann. **70.** p. 515. 1847.
5) Wolf, Ann. de chim. et de phys. (3) **49.** p. 269. 1857.
6) Buys-Ballot, Pogg. Ann. **71.** p. 177. 1847.
7) Merian, Pogg. Ann. **73.** p. 488. 1848.
8) Simon de Metz, Ann. de chim. et de phys. (3) **32.** p. 17. 1851.
9) Buliginsky, Pogg. Ann. **134.** p. 449. 1868.

## II. *Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von Max Planck.*

### Erste Abhandlung.

### Gesetze des Verlaufs von Reactionen, die nach constanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen.

---

#### Einleitung.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie: das Carnot-Clausius'sche Princip, ist in seiner Anwendung bekanntlich nicht allein auf thermische Processe beschränkt, sondern lässt, ähnlich dem ersten Hauptsatz, Raum für eine grossartige Verallgemeinerung, die sich auf alle uns bekannten physikalischen und chemischen Erscheinungen erstreckt, wie das besonders die neueren Arbeiten von Gibbs, von Helmholtz, Horstmann u. A. gezeigt haben; allerdings ist man in der Durchführung dieser Verallgemeinerung noch lange nicht an der Grenze des Erreichbaren angelangt. Von dem Gedanken ausgehend, dass es für die rationelle Entwicklung jeder Naturerkenntniss von hohem Interesse ist, die Gesammtheit der Gesetzmässigkeiten, welche in einer bis jetzt durch die verschiedenartigsten Thatsachen bewährten und durch keine einzige widerlegten Hypothese enthalten sind, möglichst vollständig kennen zu lernen, ehe man sich zur Fixirung von neuen, weitergehenden Hypothesen entschliesst, habe ich die Absicht, die Reihe der Schlussfolgerungen, welche aus dem Carnot-Clausius'schen Princip an und für sich, d. h. ohne Rücksicht auf bestimmte Vorstellungen von dem Wesen der molecularen emeqgungen, lediglich mit Zugrundelegung des Princips der Erhaltung der Energie, gezogen werden können, in mehreren aufeinanderfolgenden Abhandlungen noch etwas zu erweitern.

Da meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand nur zum kleinsten Theil in diesen Annalen veröffentlicht worden sind, so sei es mir gestattet, vorerst einige Hauptergebnisse derselben hier kurz zu reproduciren, was sich besonders auch durch den Umstand rechtfertigen dürfte,

dass sie sich in Form und Ideengang nicht unwesentlich von den seither bekannten unterscheiden.

Während das Princip der Erhaltung der Energie, wie das der Erhaltung der Materie, eine in allen Veränderungen der Natur unverändert bleibende Grösse behandelt, und daher in einer bestimmten Gleichung seinen Ausdruck findet, basirt im Gegensatz dazu das Carnot-Clausius'sche Princip auf dem Grundsatz, dass alle Processe, die in der Natur stattfinden, in einem bestimmten Sinn, nach einer bestimmten Richtung hin verlaufen, sodass die Welt in einem gewissen steten Fortschreiten begriffen ist; hieraus wird im allgemeinen eine Ungleichung entspringen. Wie das Princip der Energie, so ist auch das der Entropie ursprünglich aus der Beobachtung gewisser Kreisprocesse hervorgegangen, doch beschränkt sich seine Bedeutung ebensowenig auf solche, wie die des ersten Princips; vielmehr findet es unmittelbar Anwendung auf jeden in der Natur vor sich gehenden Process.

Wir können nämlich offenbar alle Processe, die in der Natur stattfinden, von vornherein in zwei Klassen theilen: 1. in solche, welche sich vollständig rückgängig machen lassen — reversible, umkehrbare, neutrale Processe —, 2. in solche, bei denen dies nicht möglich ist — ich habe sie natürliche Processe genannt. Hierbei ist unter der Möglichkeit des „vollständig rückgängig" machens zu verstehen, dass es möglich ist, das materielle System, welches den Process durchgemacht hat, aus seinem Endzustand genau wieder in den alten Anfangszustand zurückzubringen, und zwar so, dass auch ausserhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Auf welchem Wege dies geschieht, bleibt vollkommen gleichgiltig, ja es ist gestattet, ganz beliebige Körper als Hilfsapparate, Maschinen u. s. w. in beliebiger Weise zur Erreichung des gesetzten Zieles zu verwenden, nur müssen dieselben am Schluss sich wieder genau in dem Zustand befinden, als in dem Augenblick, wo man anfing, sie zu benutzen; es soll eben schliesslich nur alles genau wieder ebenso sein wie am Anfang.

Die Frage nach den charakteristischen Merkmalen eines natürlichen und eines reversiblen Processes führt zunächst

zu der Erkenntniss, dass diese Unterscheidung allein beruht auf der Beschaffenheit des Anfangs- und des Endzustandes, nicht aber auf dem sonstigen Verlauf eines Processes; denn es kommt nur darauf an, ob es möglich ist oder nicht, das materielle System auf irgend eine Weise aus dem Endzustand in den Anfangszustand so überzuführen, dass ausserhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Ich habe daher die beiden möglichen Fälle durch folgende anschauliche Bezeichnung unterschieden: im einen Fall, dem eines natürlichen Processes, hat die Natur „mehr Vorliebe" für den Endzustand als für den Anfangszustand, im anderen Fall hat die Natur die „nämliche Vorliebe" für den Endzustand wie für den Anfangszustand. Damit ist nichts weiter gesagt, als dass der Uebergang von einem Zustand zum anderen im ersten Fall nur in einer Richtung möglich ist, im zweiten dagegen nach Belieben in jeder Richtung, vor- oder rückwärts. (Zu den natürlichen Processen gehören z. B.: Die Leitung von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, die Erzeugung von Wärme durch Reibung oder Stoss, die Ausdehnung eines Körpers ohne Leistung äusserer Arbeit u. a. m. Keiner dieser Processe lässt sich vollständig rückgängig machen, jeder von ihnen vermittelt den Uebergang aus einem Zustand geringerer Vorliebe zu einem Zustand grösserer Vorliebe der Natur.)

So gefasst läuft die ganze Untersuchung auf die Frage hinaus, ob es möglich ist, anzugeben, wie gross die Vorliebe der Natur für einen gegebenen Zustand eines materiellen Systems ist. Da diese Grösse jedenfalls nur von der Beschaffenheit des Zustandes selber abhängt, so müsste sie sich als eindeutige Function derjenigen Grössen darstellen lassen, welche den Zustand des Systems bestimmen.

Wenn man bei dieser Untersuchung von der einen Voraussetzung ausgeht, dass irgend einer der drei oben beispielsweise angeführten Processe wirklich ein natürlicher ist (Clausius[1]) hat bekanntlich den ersten derselben gewählt), so lässt sich der strenge Nachweis führen, dass eine Function

1) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. umg. Aufl. 1. p. 81. 1876.

mit den angegebenen Eigenschaften für jeden beliebigen Zustand eines materiellen Systems in der That existirt[1]), und zwar ist dies die von Clausius[2]) entdeckte und benannte Entropiefunction. Ihre Definition lautet, im engen Anschluss an die von Clausius gegebene, folgendermassen: Die Entropie eines materiellen Systems in einem gegebenen Zustand ist die Summe aller unendlich kleiner Wärmemengen, jede dividirt durch ihre absolute Temperatur, welche das System nach aussen (durch Leitung oder Strahlung) abgibt, wenn es aus dem gegebenen Zustand durch einen beliebigen reversiblen Process in einen gewissen willkürlich fixirten Nullzustand übergeführt wird. Die Bedeutung dieser Definition erstreckt sich nur auf den Fall, dass es möglich ist, das materielle System mittelst mechanischer und thermischer äusserer Einwirkungen durch einen reversiblen Process aus dem gegebenen Zustand in den Nullzustand überzuführen, — was im allgemeinen, z. B. bei electrischen Vorgängen, keineswegs zutreffen wird. Doch ist für die Zwecke der nachfolgenden Abhandlung diese Bedingung immer als erfüllt zu betrachten. Der Werth der Entropie in einem gegebenen Zustand ist eindeutig bestimmt bis auf eine additive Constante, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Besteht das materielle System aus mehreren Körpern, so ist, wie man leicht sehen kann, die Entropie des Systems die Summe der Entropieen der einzelnen Körper.

Die so definirte Entropie gibt also durch ihren Werth die Grösse der „Vorliebe" der Natur für den betreffenden Zustand an, und wir können daher folgendes Princip aussprechen: Die Entropie eines materiellen Systems im Endzustand eines Prozesses ist stets grösser (im Grenzfall ebensogross) wie im Anfangszustand. Der Grenzfall der reversiblen Processe (wozu u. a. alle im engeren Sinn mechanische gehören, da sie an dem inneren Zustand der Körper nichts ändern) ist nur ein idealer; man kann daher auch

1) In meiner Dissertationsschrift: Ueber den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie findet sich dieser Beweis, sowie die unmittelbar anschliessenden Betrachtungen eingehend dargestellt.

2) R. Clausius, l. c. p. 111.

sagen: Die Entropie eines materiellen Systems kann in der Natur immer nur vermehrt, niemals vermindert werden. Selbstverständlich müssen dabei immer alle Körper mit berücksichtigt werden, welche durch den Process irgendwelche Veränderungen erleiden. Jedem Process in der Natur entspricht also eine bestimmte Entropievermehrung.[1])

Man kann aber noch weiter gehen: Umgekehrt: wenn zwei verschiedene Zustände eines bestimmten materiellen Systems gegeben sind, so lässt sich durch Vergleichung der Werthe, welche die Entropie in jedem derselben besitzt, von vornherein angeben, für welchen von beiden Zuständen die Natur mehr Vorliebe hat, d. h. in welcher Richtung in der Natur ein Uebergang zwischen ihnen möglich ist (sodass ausserhalb keine bleibenden Veränderungen eintreten); dieser Uebergang geht nämlich immer nur in der Richtung von der kleineren zur grösseren Entropie vor sich. Damit ist allerdings nicht gesagt, dass der Uebergang sich immer von selber vollzieht, sobald das System in den betreffenden Zustand gebracht ist, sondern nur, dass er bei geeigneter Behandlung des Systems überhaupt vollzogen werden kann, während dagegen der umgekehrte Uebergang ganz unmöglich ist. Im Grenzfall, wenn die Entropieen gleich sind, kann man durch reversible Processe nach Belieben in beiden Richtungen übergehen.

Hierbei ist aber noch ein wichtiger Umstand zu beachten. Da beim Uebergang von einem Zustand zum anderen die Energie des Systems jedenfalls constant bleibt, so dürfen die beiden Zustände, die bezüglich ihrer Entropieen verglichen werden sollen, nicht von vornherein ganz beliebig angenommen werden, sondern man hat auf die Bedingung zu achten, dass die Energieen in ihnen gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so hören die Zustände überhaupt auf, vergleichbar zu sein, und die Frage nach der grösseren oder geringeren Vorliebe der Natur für einen derselben wird an und für sich hinfällig.

Der Formulirung des allgemeinen Princips mögen zu-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 125. p. 353. 1865.

nächst einige einfache Anwendungen folgen. Die Entropie $S$ eines homogenen Körpers, dessen Zustand von zwei Variablen, etwa Temperatur $\vartheta$ und Druck $p$, abhängt, ist natürlich ebenso wie die Energie $U$, das Volumen $V$ u. s. w. eine bestimmte Function dieser Variablen. Wenn nun der Zustand des Körpers auf beliebig gegebene Weise unendlich wenig verändert wird, so ist nach der Definition die Aenderung der Entropie: $\delta Q/\vartheta$, wobei $\delta Q$ die Wärmemenge bedeutet, die der Körper nach aussen abgibt, wenn er durch einen reversiblen Process in den ersten Zustand zurückgebracht wird (im allgemeinen verschieden von der Wärme, welche der Körper bei der gegebenen Zustandsänderung von aussen aufnimmt). Daher ist:

$$\delta Q = \delta U + p \,.\, \delta V,$$

also:

$$\delta S = \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta}.$$

Wenn sich z. B. der Körper ausdehnt ohne äussere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr von aussen, so ist $\delta U = 0$ und daher $\delta S = p \delta V/\vartheta$, wir haben also in diesem Fall einen natürlichen Process, dem die Entropievermehrung $p \delta V/\vartheta$ entspricht.

Wird von einem anderen Körper mit der höheren Temperatur $\vartheta'$ die Wärme $\delta Q$ auf den betrachteten Körper geleitet, so betragen die Entropieänderungen der beiden Körper $\delta Q/\vartheta$ und $-\delta Q/\vartheta'$, mithin die Entropievermehrung des Systems: $\delta Q.(1/\vartheta - 1/\vartheta')$; entstammt aber die zugeführte Wärme $\delta Q$ etwa der Reibung mit einem anderen Körper, dessen innerer Zustand ungeändert bleibt, so beträgt die Entropievermehrung: $\delta Q/\vartheta$.

Als ein weiteres Beispiel für die Anwendung des Princips möge der bekannte von Clausius[1]) beschriebene Kreisprocess dienen. Ein Körper werde der Reihe nach verschiedenartigen Veränderungen unterworfen, wie Compression, Ausdehnung, Wärmezuleitung und -ableitung, die durch geeignete Wärmereservoire vermittelt wird; schliesslich aber möge er wieder in seinen Anfangszustand zurückgelangen. — Der be-

1) R. Clausius, Mech. Wärmeth. 1. p. 224. 1876.

schriebene Vorgang bildet entweder einen natürlichen oder einen reversiblen Process; vergleichen wir den Anfangszustand mit dem Endzustand. Da der dem Kreisprocess unterworfene Körper sich in beiden Zuständen genau gleich verhält, so kann man ihn bei dieser Vergleichung ganz ausser Acht lassen. Die einzigen bleibenden Veränderungen sind vielmehr in dem Zustand der Wärmereservoire eingetreten, abgesehen von gewissen mechanischen Veränderungen (Hebung von Gewichten u. dgl.), die auf den Werth der Entropie keinen Einfluss haben. Nun wird die Entropie eines Wärmereservoirs von der Temperatur $\vartheta$ durch die Abgabe der Wärme $\delta Q$ an den Körper geändert um $-\delta Q/\vartheta$; also beträgt die Entropievermehrung des ganzen Systems:

$$-\int\frac{\delta Q}{\vartheta}\geqq 0, \qquad \text{oder:}\quad \int\frac{\delta Q}{\vartheta}\leqq 0,$$

wie bekannt. — Lässt man den Kreisprocess unvollendet, so tritt zu diesem Integral noch hinzu die Differenz der Entropien des Körpers am Anfang und am Ende des Processes. Der Vorzug der hier dargestellten Auffassung besteht offenbar darin, dass wir unser Augenmerk lediglich auf den Anfangs- und den Endzustand des Processes zu richten brauchen, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf.

Wenn ein materielles System denjenigen Zustand einnimmt, welchem der grösste Werth der Entropie entspricht, der unter den gegebenen äusseren Bedingungen überhaupt möglich ist, so befindet es sich im absolut stabilen Gleichgewicht; denn so lange die äusseren Bedingungen aufrecht erhalten bleiben, kann dann keine Veränderung mehr eintreten, da eine solche dem Principe gemäss nothwendig mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein müsste. Im allgemeinen kann aber eine Function mehrere relative Maxima haben; eins von diesen, das grösste, ist immer zugleich das absolute, entspricht also dem absoluten Gleichgewicht, die übrigen bezeichnen im allgemeinen auch Gleichgewichtszustände, aber weniger stabile, d. h. es kann vorkommen, dass beim Hinzutreten einer minimalen, aber geeigneten Störung, die als auslösende Kraft dient (Erschütte-

rung, Funke u. s. w.), der Gleichgewichtszustand dauernd verlassen und ein anderer, stabilerer, eingenommen wird; dann ist aber die Rückkehr in den früheren Zustand unmöglich. Wir werden hierauf im Folgenden zurückzukommen haben.

## I. Abschnitt.

### Reactionen zwischen Körpern von der nämlichen stofflichen Zusammensetzung.

Wir denken uns zunächst zwei physikalisch homogene Körper, welche die nämliche stoffliche Zusammensetzung aufweisen, d. h. aus den nämlichen Elementarstoffen in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, bei irgend einer Temperatur $\vartheta$ und irgend einem Druck $p$ in Berührung befindlich, und fragen nach dem Verlauf der zwischen ihnen etwa eintretenden Reaction. Hierher gehört die Berührung zweier verschiedener Aggregatzustände eines und desselben Körpers (fest und flüssig, flüssig und gasförmig, fest und gasförmig), ferner die Wechselwirkung zwischen zwei isomeren Körpern[1]), dann die zwischen einer chemischen Verbindung und dem homogenen Gemisch ihrer (gasförmigen) Dissociationsproducte, insofern beide Körper die nämliche stoffliche Zusammensetzung haben (z. B. $NH_4Cl$ der eine Körper und ($NH_3 + HCl$) der andere Körper).

Bezeichnen wir die Massen der beiden Körper mit $M$ und $M'$, ferner die Volumina, die Energieen und die Entropieen der Masseneinheit, resp. mit $v$ und $v'$, $u$ und $u'$, $s$ und $s'$, so ist die Entropie des Systems:

$$S = Ms + M's'.$$

Wir wollen nun irgend eine beliebige unendlich kleine Aenderung des Zustandes ins Auge fassen, die denkbarer Weise eintreten kann, wenn das System ganz sich selbst überlassen bleibt, und an dem Werthe der entsprechenden Entropieänderung untersuchen, ob diese Zustandsänderung in der Natur realisirbar ist. Die Aenderung der Entropie wird sein:

1) z. B. Cyan und Paracyan; Troost et Hautefeuille. Compt. rend. 66. p. 795. 1868.

$$\delta S = s . \delta M + s' . \delta M' + M . \delta s + M' . \delta s',$$

oder, da $\delta M + \delta M' = 0$, und:

$$(1) \qquad \delta s = \frac{\delta u + p . \delta v}{\vartheta},$$

(welche Gleichung allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung des betreffenden Körpers constant ist):

$$\delta S = (s - s') . \delta M + M . \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta} + M' . \frac{\delta u' + p \delta v'}{\vartheta}.$$

Die Zustandsänderung soll aber jedenfalls ohne äussere Wärmezufuhr vor sich gehen, also haben wir als Bedingung:

$$\delta U + p . \delta V = 0,$$

wobei die gesammte Energie des Systems:

$$U = Mu + M'u', \quad \delta U = (u - u') . \delta M + M . \delta u + M' . \delta u'$$

und das gesammte Volumen:

$$V = Mv + M'v', \quad \delta V = (v - v') . \delta M + M . \delta v + M' . \delta v'.$$

Die gefundenen Werthe von $\delta U$ und $\delta V$ denken wir uns in die obige Bedingungsgleichung eingesetzt. Wenn wir dieselbe dann durch $\vartheta$ dividiren und von dem Ausdruck $\delta S$ subtrahiren, so ergibt sich:

$$\delta S = \left\{(s - s') - \frac{(u - u') + p (v - v')}{\vartheta}\right\} \cdot \delta M.$$

Setzen wir endlich zur Abkürzung:

$$(2) \qquad \vartheta . s - u - p . v = w^1),$$

so haben wir einfacher:

$$\delta S = \vartheta . (w - w') . \delta M.$$

Nun lehrt das Princip der Vermehrung der Entropie: Wenn sich irgend eine Zustandsänderung auffinden lässt, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, für welche also $\delta S$ positiv wird, so lässt sich dieselbe in der Natur realisiren (sc. ohne dass eine bleibende äussere Veränderung eintritt), anderenfalls ist gar keine Zustandsände-

1) Diese wichtige thermodynamische Function ist wohl zuerst von Massieu, Compt. rend. **69.** p. 858 u. 1057. 1869, untersucht worden. Vgl. auch Gibbs, Sill. Amer. Journ. (3) **16.** p. 445. 1878. Addirt man zu ihr das Product $pv$, so erhält man die der v. Helmholtz'schen freien Energie entgegengesetzte Grösse.

rung möglich; dann besteht absolut stabiles Gleichgewicht. Sind nun $\vartheta$ und $p$ beliebig gegeben, so wird $(w - w')$ einen bestimmten, in der Regel von 0 verschiedenen, positiven oder negativen Werth haben. Dann kann man im allgemeinen das Vorzeichen von $\delta M$ immer so wählen, dass $\delta S$ positiv wird. Daraus folgt der Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig angenommen sind, so wird zwischen den sich berührenden Körpern kein stabiles Gleichgewicht stattfinden, es ist vielmehr immer eine Reaction möglich, die darin besteht, dass sich entweder $M'$ in $M$ oder $M$ in $M'$ verwandelt, je nachdem $w$ grösser oder kleiner ist als $w'$. Daher werden sich bei beliebig gegebener Temperatur und gegebenem Druck zwei Aggregatzustände eines Körpers nebeneinander nicht im Gleichgewicht befinden, sondern der eine wird in den anderen übergehen. Ebenso wenig wird sich eine chemische Verbindung in Berührung mit ihren Dissociationsprodukten im Gleichgewicht befinden, sondern sie wird sich entweder ganz zersetzen oder sich ganz verbinden. Die Reaction braucht übrigens nach dem auf p. 658 f. Gesagten nicht unter allen Umständen von selbst einzutreten: so kann zwischen Knallgas und Wasser, so zwischen zwei sich berührenden isomeren Körpern sehr wohl ein, allerdings minder stabiler, Gleichgewichtszustand bestehen. Wenn die Reaction aber überhaupt eintritt, muss sie sich nothwendig in der angegebenen Richtung vollziehen.

Stabiles Gleichgewicht ist also in dem allgemeinen Falle, dass $\vartheta$ und $p$ beliebig gegeben sind, nur dann vorhanden, wenn entweder $M$ oder $M' = 0$ ist, weil dann das Vorzeichen von $\delta M$ nicht mehr so gewählt werden kann, dass $\delta S$ positiv wird. Denn wenn $M = 0$ ist, so ist $\delta M$ nothwendig positiv, und wenn $M' = 0$ ist, so ist $\delta M$ nothwendig negativ.

Wenn aber die Temperatur $\vartheta$ und der Druck $p$ der Bedingung genügen, dass $w = w'$, so haben wir unter allen Umständen stabiles Gleichgewicht, ganz ohne Rücksicht auf das Verhältniss der Massen $M$ und $M'$; denn dann ist für jede Zustandsänderung $\delta S = 0$, und daher unter den gegebenen Umständen keine Veränderung in der Natur möglich. Da $w$ sowohl als $w'$ eine bestimmte, wenn auch

nicht immer in Zahlen angebbare Function von $p$ und $\vartheta$ ist, so entspricht vermöge der Bedingung $w = w'$ jeder beliebigen Temperatur $\vartheta$ ein bestimmter Druck (wir nennen ihn den neutralen Druck) und umgekehrt: jedem beliebigen Druck $p$ entspricht eine bestimmte neutrale Temperatur. Trägt man die Werthe von Temperatur und Druck als Abscissen und Ordinaten in einer Ebene auf, so erhält man durch die Bedingung $w = w'$ eine Curve, die neutrale Linie, welche die ganze Coordinatenebene in zwei Gebiete scheidet. Allen Punkten innerhalb eines bestimmten Gebietes entsprechen Werthe von $\vartheta$ und $p$, für welche stabiles Gleichgewicht nur möglich ist, wenn $M = 0$, resp. $M' = 0$, während alle Punkte auf der Grenzlinie solche Werthe bezeichnen, bei denen die beiden Körper in beliebigem Mengenverhältniss sich berühren können, ohne dass das stabile Gleichgewicht je aufgehoben wird.

Für die Berührung zweier verschiedener physikalischer Aggregatzustände eines Körpers ist dieser Satz längst bekannt, auch für gewisse chemische Erscheinungen (die Dissociationsspannung von Salmiak, Chloralhydrat, carbaminsaurem Ammonium u. s. w. ist nur abhängig von der Temperatur). Abweichungen davon lassen sich stets auf den Umstand zurückführen, dass die von uns gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Unter diesen ist besonders die Bedingung hervorzuheben, dass jeder der beiden betrachteten Körper constante Zusammensetzung hat, und zwar im allgemeinsten, strengsten Sinne dieses Ausdruckes. Hierdurch ist z. B. ausgeschlossen die Dissociation von Lösungen, von Krystallwasserverbindungen, . . . weil durch jede Concentrationsänderung einer Lösung, durch Abgabe von Krystallwasser, . . . die Zusammensetzung des betreffenden Körpers geändert wird. Eben deswegen ist auch ausgeschlossen die Dissociation gasförmiger Substanzen (Untersalpetersäure, Jodwasserstoff, Joddampf), insofern hier die unzersetzte Substanz sich mit den Dissociationsprodukten durch Diffusion zu einem homogenen (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartigen) Körper vermengt. Denn wenn die Zersetzung fortschreitet, so ändert sich damit das Gewichtsverhältniss

der in demselben Raumtheil enthaltenen zersetzten und unzersetzten Substanz, und somit die Zusammensetzung des Gemisches; die Gl. (1) verliert also ihre Gültigkeit.

Aus der Gleichung $w = w'$ lassen sich mit Leichtigkeit alle schon aus der Theorie der gesättigten Dämpfe bekannten Gesetze herleiten. Wenn wir dieselbe nach der Temperatur $\vartheta$ differenziiren, so ist zu beachten, dass der Druck $p$ darin (der neutrale Druck) als Function von $\vartheta$ betrachtet werden muss. Dann ergibt sich:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{\partial w'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Nun folgt aber, mit Rücksicht auf die unter (2) gegebene Definition von $w$, aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen[1]), die wir hier anzuschreiben nicht nöthig haben, für $\vartheta$ und $p$ als unabhängige Variable:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial w}{\partial p} = -v, \qquad \text{mithin:} \quad s - s' = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Nach Gl. (2) ist aber allgemein:

$$s - s' = \frac{w + u + pv}{\vartheta} - \frac{w' + u' + pv'}{\vartheta},$$

also hier: $$s - s' = \frac{(u - u') + p \,.\, (v - v')}{\vartheta}, \qquad \text{woraus folgt:}$$

$$(3) \qquad (u - u') + p \,.\, (v - v') = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Die linke Seite der Gleichung ist nichts anderes, als die (mechanisch gemessene) Reactionswärme $r$ (Verdampfungs-, Condensations-, Schmelz-, Gefrier-, Verflüchtigungs-, Dissociations-, Verbindungswärme), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Masseneinheit der Substanz unter dem constanten neutralen Druck $p$ aus dem ersten in den zweiten (durch Striche bezeichneten) Zustand gebracht wird, wobei also auch die Temperatur schliesslich wieder die anfängliche ist. Diese bekannte Gleichung lehrt, dass die Reactionswärme proportional ist der Temperatur, dem Differenzialquotienten des neutralen Druckes (Sättigungsdruck, Dissociationstension) nach der Temperatur, und der bei der Reaction eintretenden Abnahme des Volumens der Massen-

1) z. B. Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

einheit. Ihre Anwendung, auch auf chemische Reactionen, ist häufig erprobt.[1])

Wenn wir die Gleichung:

$$r = \vartheta . (s - s')$$

nach $\vartheta$ differenziiren, so erhalten wir:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = s - s' + \vartheta \cdot \left( \frac{\partial s}{\partial \vartheta} + \frac{\partial s}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \right)$$

oder mit Berücksichtigung der oben für $r$ gefundenen Werthe:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v - v'} \left( \frac{\partial s}{\partial p} - \frac{\partial s'}{\partial p} \right) + \vartheta \cdot \left( \frac{\partial s}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} \right).$$

Die Werthe der Differenzialquotienten von $s$ und $s'$ aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen[2]) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v - v'} \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} \right) + c - c', \tag{4}$$

wobei $c$ und $c'$ die Wärmecapacitäten der beiden Körper bei constantem Druck bedeuten. Diese Gleichung ist werthvoll für die Bestimmung der Abhängigkeit der Reactionswärme von der Temperatur, da in ihr nur noch die Wärmecapacitäten und die Ausdehnung durch Wärme (bei constantem Druck) vorkommen.

Wenn sich $v$ auf den gasförmigen, $v'$ auf den flüssigen oder festen Aggregatzustand bezieht, so kann man gewöhnlich $v'$ gegen $v$ vernachlässigen, und erhält dann:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} + c - c'.$$

Diese Gleichung gibt sehr gute Werthe für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Wassers von der Temperatur.[3]) Nimmt man weiter an, dass das Gas dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgt, so ist $\partial v / \partial \vartheta = v / \vartheta$, und man erhält die einfache Gleichung:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = c - c',$$

1) Die erste Anwendung dieser Gleichung auf chemische Vorgänge findet sich wohl bei A. Horstmann, Lieb. Ann. 8. Suppl. p. 125. 1870. Vgl. Moutier, Compt. rend. 72. p. 759. 1871.

2) Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

3) M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper. p. 52. 1880.

welche für die Verdampfungswärme zuerst von Rankine[1]), dann von Kirchhoff[2]) unter den gleichen Voraussetzungen, aber auf ganz verschiedenen Wegen abgeleitet worden ist. Ueber die Abhängigkeit der Dissociationswärme von der Temperatur sind mir noch keine Versuche bekannt. Nach der letzten Gleichung ist die Aenderung, welche die Dissociationswärme (resp. die Verbindungswärme) erleidet, wenn die Reaction bei einer um 1° höheren Temperatur vor sich geht, gleich der Differenz der Wärmecapacitäten der Substanz im zersetzten (gasförmigen) und im unzersetzten (festen oder flüssigen) Zustand.

Zum Schluss dieses Abschnitts möge hier noch die Gleichung Platz finden, welche diejenige Wärmemenge angibt, die zur Erwärmung eines Körpers um 1° erforderlich ist, wenn derselbe stets gerade unter dem neutralen Druck gehalten wird. Bezeichnen wir sie mit $h$, so ist:

$h \cdot d\vartheta = du + p \cdot dv$. Ebenso auch: $h' \cdot d\vartheta = du' + p \cdot dv'$.

Daraus: $h - h' = \frac{d(u-u')}{d\vartheta} + p \cdot \frac{d(v-v')}{d\vartheta}$ oder:

(5) $$h - h' = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v') = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Wenn sich $h'$ auf den festen oder flüssigen, $h$ auf den gasförmigen Aggregatzustand bezieht, kann man für $h'$ in der Regel die specifische Wärme bei constantem Druck: $c'$, setzen und hat dann:

$$h = c' + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}$$ [3])

Hieraus lässt sich, wie bekannt, die specifische Wärme gesättigter Dämpfe u. s. w. berechnen.

Für den Fall, dass drei Körper von gleicher stofflicher Zusammensetzung miteinander in Berührung sind (z. B. eine Substanz in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand), ist ganz ebenso die Bedingung des stabilen Gleichgewichts:

$$w = w' = w''.$$

Aus diesen beiden Gleichungen resultirt eine bestimmte

1) Rankine, Pogg. Ann. **81.** p. 176. 1850.
2) Kirchhoff, Pogg. Ann. **103.** p. 185. 1858.
3) Clausius, l. c. p. 136.

Temperatur $\vartheta_0$ und ein bestimmter Druck $p_0$ (ich habe sie als Fundamentaltemperatur und Fundamentaldruck der betreffenden Substanz bezeichnet).[1]) Für Wasser ist z. B. $\vartheta_0 = 273 + 0{,}0078°$ C. und $p_0 = 4{,}5$ mm. (Der Druck des über Wasser und Eis gesättigten Dampfes.) Für jede Substanz existirt ein solches Werthenpaar von $\vartheta_0$ und $p_0$, es ist der Punkt, in dem die neutrale Linie (p. 572), welche sich auf die Verdampfung bezieht, die auf die Schmelzung bezügliche schneidet.

## II. Abschnitt.

### Reactionen nach constanten Gewichtsverhältnissen.

Wir betrachten irgend eine bestimmte chemische Reaction nach der Formel:

$$A + B + C + \cdots = A' + B' + C' + \cdots,$$

wobei die Buchstaben $A$, $B$, $C \ldots$ $A'$, $B'$, $C' \ldots$ je ein Aequivalentgewicht (bestehend aus einem oder mehreren Moleculargewichten) einer chemischen Verbindung oder eines Elementarstoffes bezeichnen.[2]) Alle diese Substanzen $A$, $B \ldots$ $A'$, $B' \ldots$ denken wir uns bei einer beliebigen Temperatur $\vartheta$ unter einem beliebigen Druck $p$ in einen Raum zusammengebracht, sodass sie sich gegenseitig berühren, und zwar mögen von einer jeden der Substanzen $A$, $B$, $C \ldots$ $\varepsilon$ Aequivalente, von einer jeden der Substanzen $A'$, $B'$, $C' \ldots$ $\varepsilon'$ Aequivalente genommen sein. Nun stellen wir folgende Frage: Nach welcher Richtung ist unter den gegebenen Umständen ein chemischer Process möglich, vorausgesetzt, dass man das System ganz sich selbst überlässt, namentlich keine Wärme von aussen zuleitet. Diese Frage wird dadurch entschieden, dass man untersucht, ob die Entropie des Systems bei einer bestimmten gedachten Zustandsänderung vermehrt oder vermindert wird.

Hierbei müssen wir aber noch eine wesentliche Voraus-

1) M. Planck, Wied. Ann. 15. p. 449. 1882.

2) Hierbei ist vorausgesetzt, dass alle Substanzen, welche bei der Reaction irgendwie, wenn auch nur secundär, betheiligt sind, in die Formel eingesetzt werden.

setzung machen. Es sollen nämlich nur solche Reactionen, Umsetzungen, Zusammensetzungsänderungen in Betracht kommen, welche nach bestimmten constanten (oder multiplen) Gewichtsverhältnissen erfolgen, d. h. wir wollen uns alle diejenigen Nebenprocesse streng ausgeschlossen denken, in denen zwei (oder auch mehrere) der Substanzen $A$, $B\ldots$ $A'$, $B'\ldots$ sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen (vgl. oben p. 572), dahin gehören vor allem Lösungs-, Diffusions-, Absorptionserscheinungen, insofern jede Lösung, jede Gasmischung als Zusammensetzung nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen (z. B. von Wasser und Salz) aufzufassen ist. Im Interesse einer deutlichen Ausdrucksweise werde ich mir erlauben, für die so erläuterten Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen im Folgenden die besondere Bezeichnung „nackte chemische Reactionen" zu gebrauchen. In diesem Sinne gibt es unter allen chemischen Reactionen — auch unter denen, welche gewöhnlich als rein chemisch bezeichnet werden — verhältnissmässig wenige, die durch jenen besonderen Namen charakterisirt werden; so sind z. B. ausgeschlossen alle auf nassem Wege erfolgende Reactionen; denn jede wässerige Lösung setzt sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zusammen. Ferner darf sich unter den Substanzen $A, \ldots A'\ldots$ nicht mehr als eine im gasförmigen Aggregatzustand befinden, insofern durch Diffusion der verschiedenen Gase ein Körper von variabler Zusammensetzung entsteht.

Als einfache Typen für eine „nackte" chemische Reaction können etwa die folgenden Formeln gelten:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3,$$
$$Na_2CO_3 + BaSO_4 = BaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Die Entropie des Systems ist nun:

$$S = \varepsilon.(m_1 s_1 + m_2 s_2 + \cdots) + \varepsilon'.(m_1' s_1' + m_2' s_2' + \cdots),$$

wobei $m_1$, $m_2\ldots$, $m_1'$, $m_2'\ldots$ die Aequivalentgewichte der Substanzen $A$, $B\ldots A'$, $B'\ldots$ und $s$ die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie) einer solchen Substanz bezeichnet. Bei einer beliebigen unendlich kleinen Zustandsänderung wird:

$$\delta S = (m_1 s_1 + \cdots)\,\delta\varepsilon + (m_1' s_1' + \cdots)\,\delta\varepsilon' + \varepsilon\,.\,(m_1\,\delta s_1 + \cdots) + \varepsilon'\,.\,(m_1'\,\delta s_1' + \cdots),$$

oder, da: $\delta\varepsilon + \delta\varepsilon' = 0,$ und:

$$\delta s = \frac{\delta u + p\,.\,\delta v}{\vartheta},$$

(eine Gleichung, die nur dann allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung der Substanz constant ist):

$$\delta S = (m_1 s_1 + \cdots - m_1' s_1' - \cdots)\,\delta\varepsilon + \varepsilon\,.\left(m_1\,.\,\frac{\delta u_1 + p\,\delta v_1}{\vartheta} + \cdots\right) + \varepsilon'\,.\left(m_1'\,.\,\frac{\delta u_1' + p\,\delta v_1'}{\vartheta} + \cdots\right).$$

Da nun die Zustandsänderung ohne Zufuhr von äusserer Wärme vor sich gehen soll, so haben wir jedenfalls die Bedingungsgleichung:

$$\delta U + p\,.\,\delta V = 0,$$

wobei die gesammte Energie des Systems:

$$U = \varepsilon\,.\,(m_1 u_1 + m_2 u_2 + \cdots) + \varepsilon'\,.\,(m_1' u_1' + m_2' u_2' + \cdots)$$ also:

$$\delta U = \delta\varepsilon\,.\,(m_1 u_1 + \cdots - m_1' u_1' - \cdots) + \varepsilon\,.\,(m_1\,\delta u_1 + \cdots) + \varepsilon'\,.\,(m_1'\,\delta u_1' + \cdots),$$

und ganz ebenso das Gesammtvolumen:

$$V = \varepsilon\,.\,(m_1 v_1 + m_2 v_2 + \cdots) + \varepsilon'\,.\,(m_1' v_1' + m_2' v_2' + \cdots),$$

und seine Aenderung:

$$\delta V = \delta\varepsilon\,.\,(m_1 v_1 + \cdots - m_1' v_1' - \cdots) + \varepsilon\,.\,(m_1\,\delta v_1 + \cdots) + \varepsilon'\,.\,(m_1'\,\delta v_1' + \cdots).$$

Denken wir uns die gefundenen Werthe von $\delta U$ und $\delta V$ in die Bedingungsgleichung eingesetzt, dividiren dieselbe noch durch $\vartheta$ und subtrahiren sie dann von dem Ausdruck $\delta S$, so erhalten wir:

$$\delta S = (m_1 s_1 + \cdots - m_1' s_1' - \cdots)\,\delta\varepsilon - (m_1 u_1 + \cdots - m_1' u_1' - \cdots)\,.\,\frac{\delta\varepsilon}{\vartheta} - (m_1 v_1 + \cdots - m_1' v_1' - \cdots)\,.\,\frac{p\,\delta\varepsilon}{\vartheta},$$

oder, wenn wir schliesslich, wie im ersten Abschnitt, allgemein setzen:

$$\vartheta\,.\,s - u - p\,.\,v = w,$$

$$\delta S = \vartheta\,.\,(m_1 w_1 + m_2 w_2 + \cdots - m_1' w_1' - m_2' w_2' - \cdots)\,.\,\delta\varepsilon.$$

Wenn $\vartheta$ und $p$ beliebig gegeben sind, so sind dadurch die Werthe aller $w$ bestimmt, und der Coëfficient von $\delta\varepsilon$ in der letzten Gleichung wird im allgemeinen von 0 verschieden, positiv oder negativ sein. Daraus folgt, dass man im allgemeinen durch geeignete Wahl des Vorzeichens von $\delta\varepsilon$, $\delta S$ positiv machen kann, mit anderen Worten: es lässt sich immer eine Zustandsänderung auffinden, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, und die also in der Natur realisirt werden kann. Stabiles Gleichgewicht wird also unter den angenommenen Bedingungen nur dann vorhanden sein, wenn entweder $\varepsilon = 0$ oder $\varepsilon' = 0$ (je nachdem der Ausdruck $m_1 w_1 + \cdots - m_1' w_1' - \cdots$ negativ oder positiv ist), d. h. wenn die Reaction in einer Richtung vollständig beendigt ist; denn dann ist das Vorzeichen von $\delta\varepsilon$ nicht mehr willkürlich. Wir haben also den Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, so verläuft jede nackte chemische Reaction (im Sinne der Definition p. 577) in einer bestimmten Richtung bis zur vollständigen Beendigung, ohne Rücksicht auf das Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen. Dieser Satz tritt allerdings in directen Widerspruch mit der von Berthollet ausgebildeten Ansicht, die bekanntlich einen gewissen mittleren Zustand unvollständiger Umsetzung als stabilen Gleichgewichtszustand festsetzt und die Beschaffenheit dieses Zustandes auch von dem Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe abhängig macht. Man wird aber, wenn die Erfahrung zu Rathe gezogen wird, stets finden, dass in allen Fällen, wo die sogenannte Massenreaction wirklich beobachtet wird, die von uns gemachte Voraussetzung der „nackten" chemischen Reaction nicht erfüllt ist. In der That haben wir es da stets mit Erscheinungen zu thun, bei denen Lösungen, Absorptionen, Diffusionen, überhaupt Vorgänge, in denen die Substanzen sich nach variablen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen, eine wesentliche Rolle spielen.

Zu den „nackten" chemischen Reactionen gehört selbstverständlich auch jeder einfache Additionsvorgang, resp. seine Umkehrung: die Dissociation, vorausgesetzt nur, dass

die reagirenden Substanzen weder Lösungen noch Diffusionen mit veränderlicher Zusammensetzung eingehen. — Ist eine oder sind mehrere der Substanzen $A, B \ldots A', B' \ldots$ im Ueberschuss vorhanden, so ändert dies durchaus nichts an den gezogenen Schlussfolgerungen, solange man an der Voraussetzung der „nackten" chemischen Reactionen festhält, da die Gesammtentropie aller Körper dann einfach die Summe der einzelnen ist.

Es gibt aber für jede beliebig angenommene Temperatur $\vartheta$ einen bestimmten Druck $p$, den neutralen Druck, und umgekehrt, für jeden Druck eine bestimmte Temperatur, die neutrale Temperatur, für welche:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \cdots = m_1' w_1' + m_2' w_2' + \cdots$$

Wenn diese Bedingung zwischen Temperatur und Druck erfüllt ist, so wird $\delta S$ unter allen Umständen $= 0$, dann wird also stabiles Gleichgewicht vorhanden sein bei jedem Werth von $\varepsilon$ und $\varepsilon'$, d. h. bei jedem Mengeverhältniss der reagirenden Stoffe. Ob dieser neutrale Zustand im Experiment immer wirklich erreichbar ist, bleibt natürlich eine andere Frage. Trägt man die vermöge der letzten Gleichung zusammengehörigen Werthe von Temperatur und Druck als Coordinaten in einer Ebene auf, so erhält man die neutrale Linie (vgl. p. 572), welche die Eigenschaft besitzt, dass sie unmittelbar erkennen lässt, in welcher Richtung eine Reaction der betreffenden Stoffe verläuft, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind. Für alle Werthenpaare von $\vartheta$ und $p$ nämlich, welche den Punkten auf der einen Seite der Linie entsprechen, verläuft die Reaction vollständig in einem bestimmten Sinn, für die Punkte der anderen Seite vollständig im entgegengesetzten Sinn, für die Punkte der Linie selber aber besteht Gleichgewicht zwischen den Stoffen in beliebigen Mengenverhältnissen. Daher kehrt sich jede nackte chemische Reaction um, wenn man Druck oder Temperatur geeignet ändert, und nicht inzwischen eine anderweitige, unberücksichtigt gelassene Reaction eintritt, die eine noch grössere Vermehrung der Entropie herbeizuführen vermag.

Man sieht, dass diese Folgerungen genau denen gleichen, die wir im vorigen Abschnitt gezogen haben, wir können uns daher von jetzt an begnügen, die dort vorgetragenen Sätze und Formeln auf diesen allgemeineren Fall direct zu übertragen. Zunächst sei noch bemerkt, dass nicht jede Reaction, die von einer Vermehrung der Entropie begleitet ist, auch immer von selber eintritt (vgl. p. 571); es kann ja auch relative Maxima der Entropie (weniger stabile Gleichgewichtszustände) geben; hierher sind z. B. die Gleichgewichtszustände aller explosionsfähigen Stoffe zu rechnen. Nur wenn die Reaction überhaupt eintritt, muss sie nothwendig in dem angegebenen Sinne vollständig von Statten gehen.

Die (mechanisch gemessene) Reactionswärme $r$ (Verbindungswärme, Wärmewerth, Wärmetönung, Umsetzungswärme, Dissociationswärme u. s. w.), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Stoffe $A$, $B$, $C\ldots$, von jedem 1 Aequivalentgewicht genommen, sich in die Stoffe $A'$, $B'$, $C'\ldots$ bei constantem Druck $p$ umsetzen, und am Schluss des Processes die Temperatur $\vartheta$ wieder dieselbe ist wie am Anfang, ist gegeben durch den Ausdruck: $r = (m_1 u_1 + \cdots - m_1' u_1' - \cdots) + p\,.\,(m_1 v_1 + \cdots - m_1' v_1' - \cdots)$, (Summe der Abnahme der inneren Energie und der von dem äusseren Druck geleisteten Arbeit).

Wird die Reaction bei dem neutralen Druck vorgenommen, wie er der Temperatur $\vartheta$ entspricht, so erhalten wir genau wie in Gleichung (3):

$$r = \vartheta\,.\,\frac{dp}{d\vartheta}\,.\,(m_1 v_1 + \cdots - m_1' v_1' - \cdots),$$

d. h. die Reactionswärme ist proportional einmal der absoluten Temperatur, dann dem Differentialquotienten des neutralen Druckes nach der Temperatur, und endlich der Abnahme des gesammten Volumens (bezogen auf je 1 Aequivalentgewicht). Ist also z. B. die Reactionswärme bekannt, so lässt sich berechnen, wie sich der neutrale Druck mit der Temperatur ändert.

Ganz ebenso lassen sich nach dem Muster der Gleichungen (4) und (5) Relationen bilden, welche Schlüsse auf die Grösse der Wärmecapacitäten der verschiedenen aufein-

ander reagirenden Stoffe unter verschiedenen Umständen: $c_1, c_2 \ldots c_1', c_2' \ldots$ und $h_1, h_2 \ldots h_1', h_2' \ldots$ gestatten, wobei die Bedeutung dieser Grössen direct aus den Betrachtungen des vorigen Abschnitts hervorgeht.

Zum Schluss möchte ich nochmals ausdrücklich betonen, dass alle im Vorhergehenden vorgetragenen Sätze auf genau derselben Grundlage beruhen, wie der bekannte Clausius'sche Grundsatz von der Unmöglichkeit eines Ueberganges der Wärme aus tieferer in höhere Temperatur ohne bleibende Compensation, dass sie also sämmtlich zugleich mit diesem Grundsatz stehen und fallen. Daher dürfte durch das Princip der Vermehrung der Entropie jedenfalls eine rationellere Basis für die Beurtheilung des Verlaufs chemischer Processe gegeben sein, als durch das weit weniger gut begründete Berthelot'sche Princip vom Arbeitsmaximum, dessen Unzulänglichkeit von Tag zu Tag mehr anerkannt wird. Freilich hält es für einen theoretischen Physiker oft nicht leicht, sich im Gedankengang und in der Ausdrucksweise der Anschauung des Chemikers anzupassen, indess habe ich mich zu den gegebenen Auseinandersetzungen ermuthigt gefühlt durch die sichtlich enorme Fruchtbarkeit der angewandten Methode, deren bequeme Uebertragung auf allgemeinere chemische Vorgänge ich in den nächsten Abhandlungen darzulegen versuchen werde.

Kiel, December 1886.

---

## III. *Messungen der Sonnenwärme; von O. Frölich.*

### Zweite Abhandlung.

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—4.)

Seit der Veröffentlichung meiner Abhandlung gleichen Titels[1]) habe ich diese Beobachtungen stetig fortgesetzt; im Nachstehenden theile ich die erhaltenen Resultate mit, sowie

1) O. Frölich, Wied. Ann. 21. p. 1. 1884.

die weitere Entwickelung der Untersuchungsmethode und andere den Gegenstand betreffende Bemerkungen.

Nachdem es mir, meiner Ansicht nach, gelungen, Messungen der Sonnenwärme von ziemlicher Genauigkeit auszuführen und auf ein constantes Maass zu beziehen, und nachdem ich im Sommer 1883 eine erhebliche Variation der Sonnenwärme, sonst aber constantes Verhalten gefunden hatte, war ich erstaunt, im Frühling 1884 bedeutend höhere Zahlen zu erhalten, und zwar war der Unterschied so gross, dass eine nicht controlirte Veränderung des Apparats vermuthet werden musste.

Diese Veränderung wurde aufgefunden und erwies sich als von der Steinsalzplatte herrührend, welche bisher vor die Thermosäule und den dieselbe enthaltenden Raum gesetzt war, um die Einwirkung der Luftströmungen zu vermeiden. Directe Versuche, mit der Sonne und der als Normalmaass dienenden schwarzen Fläche von 100° angestellt, zeigten, dass die Absorption der Steinsalzplatte für dunkle Wärmestrahlen erheblich grösser war, als für die Sonnenwärme, und dass wahrscheinlich im Winter 1884/84 die erstere Absorption sich mehr verändert hat als die letztere, bisher nicht controlirte.

Die Absorptionsvermögen der Steinsalzplatte verändern sich allerdings nur allmählich und lassen sich leicht experimentell verfolgen, auch werden die für 1883 erhaltenen Resultate hierdurch nicht in Zweifel gestellt; allein das Bedürfniss, sich dieses veränderlichen Elementes zu entledigen, machte sich geltend, namentlich da bei den übrigen Elementen der Normalbestimmung eine Veränderung nicht constatirt werden konnte. Die Steinsalzplatte wurde in der Folge weggelassen, und es zeigte sich, dass durch die Art der Aufstellung und Montirung der Thermosäule die Luftströmungen bereits genügend abgehalten wurden, auch wenn der Wind unmittelbar gegen die Säule gerichtet war.

Durch diese Umstände wurde aber von neuem der Wunsch nahe gelegt, ausser dem benutzten Normalmaass dunkler Wärme ein solches für leuchtende Wärme zu besitzen, sodass die Sonne auch mit einer mehr gleichartigen Wärmequelle verglichen werden könnte. In meinem ersten

Aufsatz sind mehrere Methoden mitgetheilt, durch welche ich diesen Zweck, jedoch ohne Erfolg, zu erreichen suchte; es wurde ein neuer Weg eingeschlagen, wie unten beschrieben wird, und derselbe scheint auch zum Ziele geführt zu haben. Ein ganz bestimmtes Urtheil abzugeben, vermag ich noch nicht, da noch keine über längere Zeiten sich erstreckenden Messungsreihen vorliegen; es sind jedoch auch noch keine Veränderungen constatirt worden.

Vielfache Versuche wurden auch in einer anderen Richtung unternommen, nämlich zum Zwecke einer automatischen Registrirung der Sonnenwärme; dieselbe wäre von bedeutendem Werthe, theils um Beobachtungen anstellen zu können, wenn der Beobachter verhindert ist, theils um gleichzeitige Beobachtungen an mehreren Punkten auszuführen. Der Lösung dieser Aufgabe stellen sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen, weil hier weit mehr Genauigkeit und Befreiung von schädlichen Einflüssen verlangt wird, als bei anderen meteorologischen Registrirapparaten.

Neue Messungen der Sonnenwärme liegen vor für 1884 und 1886, wie unten mitgetheilt; 1885 wurde an der Sonne nicht beobachtet.

Im Nachstehenden werden zunächst einige denselben Gegenstand behandelnde Arbeiten besprochen und im Anschluss hieran die Theorie der Thermosäule entwickelt; dann folgt Besprechung des Absorptionsgesetzes und Wiedergabe der Beobachtungen, Erörterung der Normalbestimmung, auch der neueren, und diejenige einer neuen Beobachtungsmethode; die allgemeinen Resultate über die Sonnenwärme sind am Schluss zusammengestellt.

### Verwandte Untersuchungen und Kritiken.

Hr. Langley hat die folgende interessante Thatsache nachgewiesen: die Summe zweier verschiedener Strahlen, von denen jeder das einfache exponentielle Gesetz der Absorption befolgt, weicht von diesem Gesetz stets in dem Sinne ab, dass, wenn man den Logarithmus der auf der Erde ankommenden Wärme als Ordinate, den Strahlenweg in der Atmosphäre als Abscisse aufträgt, die Summe der Strahlen

stets eine gegen den Anfangspunkt convexe Curve ergibt; dies gilt für beliebige Intensitäten und Absorptionscoëfficienten. Es folgt hieraus für die Sonnenwärme, dass, wenn die einzelnen Strahlen das einfache exponentielle Gesetz befolgen, die gesammte Sonnenwärme dieses Gesetz nicht befolgen kann.

Diesem Satz steht die nun durch meine Beobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit bewiesene Thatsache gegenüber, dass die gesammte Sonnenwärme ein einfaches exponentielles Gesetz bis zu geringen Sonnenhöhen befolgt; weiter unten sind die bezw. Beobachtungen zusammengestellt. Jede dieser Beobachtungsreihen enthält viele Einzelmessungen, während Langley für jeden Strahl gewöhnlich nur zwei Beobachtungen an einem Tage angestellt zu haben scheint. Um aber zu entscheiden, ob der einzelne Strahl das einfache exponentielle Gesetz befolgt, bedarf man mindestens dreier Beobachtungen; durch die Langley'schen Beobachtungen, soweit sie mir bekannt sind, ist also die Richtigkeit des Gesetzes für den einzelnen Strahl gar nicht bewiesen.

Für den einzelnen Strahl kann auch der Theorie nach ein einfaches exponentielles Gesetz nicht gelten; dies wäre der Fall, wenn der Strahl in der Atmosphäre nur Absorption zu erleiden hätte; es tritt aber zur Absorption noch die Reflexion an den Grenzflächen verschiedener Schichten und an dem Staub in den unteren Schichten hinzu, welche ganz andere Gesetze befolgt, als die Absorption.

Ueber den Einfluss der Reflexion theoretische Betrachtungen anzustellen, ist nicht angezeigt, da wir die Werthe der betreffenden Coëfficienten doch nicht kennen; es ist aber ohne Rechnung klar, dass, da der Einfluss der Reflexion mit dem Strahlenweg rascher zunimmt, als derjenige der Absorption, die von Langley abgeleitete convexe Curve verflacht werden und einer Geraden sich immer mehr nähern muss.

Endlich folgt aus den Langley'schen Beobachtungen selbst die Richtigkeit des einfachen exponentiellen Gesetzes für die gesammte Sonnenwärme mit erheblicher Wahrscheinlichkeit.

Langley[1]) hat Curven gegeben für die Sonnenwärme ohne Absorption, nach Absorption bei hohem Sonnenstand, nach Absorption bei niedrigem Sonnenstand. Quadrirt man diese Curven mechanisch, in einzelnen Theilen und im Ganzen und trägt den Logarithmus der Intensitätensumme als Ordinate, den Strahlenweg als Abscisse auf, so erkennt man, dass die einzelnen Theile allerdings erheblich von der Geraden abweichen, dass sie sich der Geraden aber um so mehr nähern, je grösseren Theil der Sonnenwärme sie umfassen, und dass für die gesammte Sonnenwärme das einfache exponentielle Gesetz beinahe genau gilt.

Wenn man bedenkt, dass jene Curven durch Mittelziehen aus vielen einzelnen Beobachtungsreihen entstanden sind, so kann man hieraus jedenfalls den Schluss nicht ziehen, dass die Langley'schen Beobachtungen den meinigen widersprechen.

Hr. H. C. Vogel[2]) hat eine Kritik meiner ersten Arbeit veröffentlicht, in welcher deren Resultate als durchaus zweifelhaft hingestellt werden; ich habe in diesen Blättern bisher nicht darauf geantwortet, weil es mir wichtiger schien, das Untersuchungsmaterial zu vermehren.

In dieser Kritik fällt zunächst auf, dass die physikalischen Grundlagen meiner Methode gar nicht erörtert werden, die Fragen, ob das zu Grunde gelegte Absorptionsgesetz richtig sei, ob der Lampenruss alle Wärmestrahlen absorbire, ob die Atmosphäre in unserem Klima die erforderliche Constanz des Verhaltens besitze u. s. w. werden in dieser Kritik nicht berührt, während nebensächliche experimentelle Einzelheiten besprochen werden.

Eine Bemerkung physikalischer Natur macht Hr. Vogel bei Gelegenheit der „negativen Schwankung" der Thermosäule (Wismuth-Zinkantimon) bei der Abkühlung, indem er die Ursache derselben in der Verschiedenheit der Leitungsfähigkeiten der beiden Metalle sucht.

Um diese Erklärung zu prüfen, habe ich weiter unten die Theorie der Thermosäule entwickelt; es ergibt sich aus

1) Langley, Wied. Ann. **19.** 238. 1883. Abscisse: Wellenlänge, Ordinate: Intensität.

2) H. C. Vogel, Wied. Ann. **21.** 615 ff. 1884.

derselben zunächst, dass, wenn eine solche Schwankung auftritt, sie ebenso und in demselben Maasse bei der Erwärmung auftreten muss — was bei meiner Säule, wie in der ersten Arbeit angegeben, nicht der Fall war —; ferner, dass auch bei beliebig grossem Unterschied der Leitungsfähigkeiten eine solche Schwankung weder bei Erwärmung, noch bei Abkühlung eintreten kann.

Wäre die Erklärung des Hrn. Vogel richtig, so müsste auch eine aus Neusilber-Eisen bestehende Säule jene Schwankung zeigen, was, wie ich in der ersten Arbeit mittheilte, nicht der Fall ist.

Hr. Vogel gibt ferner an, dass er bei einer Säule: Wismuth-Antimon, ebenfalls solche Schwankungen beobachtet habe; ich habe zwei solche Säulen, in demselben Gestell, wie die oben bezeichnete Säule, untersucht, ohne Schwankungen zu finden. Ich vermuthe deshalb, dass die Ursache der von Hrn. Vogel beobachteten Schwankungen nicht in der Thermosäule, sondern in der Umgebung derselben lag.

Hr. Vogel erhebt ferner Bedenken gegen das Anstellen von Beobachtungen bei der Anwesenheit von Wolken. Nach meinen erweiterten Erfahrungen ist das Vorhandensein von Wolken mit scharfen Rändern gar nicht schädlich, wie man schon aus dem dunkleren Blau des Himmels erkennt; der schlimmste Feind dieser Beobachtungen ist der bei anhaltendem, schönem Wetter auftretende Dunst, der dem Himmel eine weissliche Farbe ertheilt.

Die Haupteinwendungen von Hrn. Vogel beziehen sich auf die Wahrscheinlichkeit der 1883 erhaltenen Resultate.

Er bemängelt zunächst das Weglassen einzelner Beobachtungen. Ich bemerke, dass ich Beobachtungen innerhalb einer Reihe nie weglasse, sondern nur am Ende oder am Anfang, bei geringen Sonnenhöhen; hierzu ist man berechtigt, weil in unserem Klima auch bei heiterstem Himmel der Horizont bewölkt oder dunstig ist, oder überhaupt andere Beschaffenheit zeigt, als der übrige Himmel. Weggelassen werden nur Beobachtungen, die ganz bedeutend von dem wahrscheinlichen Gang abweichen.

Für die Sonnenwärme hatte ich für 1883 in zwei ver-

schiedenen Veröffentlichungen zwei verschiedene Reihen von Werthen angegeben; es fand sich nämlich nach der ersten Veröffentlichung eine Ungenauigkeit in der Berechnung des Strahlenwegs $\zeta$, welche dann verbessert wurde. Der Unterschied macht sich namentlich bei der Beobachtung vom 12. September geltend, dieselbe ist aber weit ungenauer als die übrigen, und habe ich dieselbe in späteren Veröffentlichungen ganz weggelassen. Das wesentliche Resultat — die Abweichung im August — wird hierdurch nicht berührt.

Hr. Vogel kommt zu dem Resultat, dass die Sonnenwärme an allen Beobachtungstagen, mit Ausnahme des 14. August, keine durch die Messungen wahrnehmbare Schwankungen gezeigt habe. Hiermit bin ich vollkommen einverstanden und habe die Resultate nie anders aufgefasst.

Lebhaft protestiren muss ich jedoch dagegen, wie Hr. Vogel die Beweiskraft der Abweichung im August abzuschwächen sucht. Er sagt: „es ist ja möglich, dass eine Wärmeveränderung an dem Tage stattgefunden hat; es ist aber ebenso gut möglich, dass gerade an diesem Tage ein constanter Fehler bei der Reduction der Beobachtungen auf Normalmaass begangen worden ist."

Worin bestehen diese Möglichkeiten?

Wenn der Fehler von falschen Galvanometerablesungen herrührte, so müssten wenigstens 15 Ablesungen sämmtlich um ca. 6 Proc. zu klein sein; dies ist bei der Grösse des Ausschlags und bei einem Beobachter, der seit 20 Jahren Galvanometer abliest, nicht denkbar. Wenn Störungen in der Thermosäule, während der Normalbestimmung, der Grund wären, so müsste man es an dem Verhältniss des Ausschlags der schwarzen Fläche zum Ausschlag der weissen Fläche oder an dem Verhältniss dieser Ausschläge zu denjenigen der vier Thermoelemente bemerken; dasselbe würde von einer falschen Stöpselung des Widerstandskastens gelten. Läge es an falschen Thermometerablesungen, so müssten dieselben etwa zehnmal um ca. 15° falsch abgelesen worden sein; läge es an Rechenfehlern, so wäre jedermann im Stande, den Fehler aufzudecken, da alle nöthigen Zahlen angegeben sind, und nähere Aufschlüsse ich gern zu geben bereit bin.

Die Normalbestimmung ist eben, um sich vor einzelnen Fehlern zu schützen, so angelegt, dass jede Angabe durch die übrigen sich controliren lässt, und ein grober Fehler unmöglich wird.

Wenn Hr. Vogel eine einzige Möglichkeit bezeichnet, nach welcher mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Fehler von 6 Proc. entstanden sein kann, so bin ich bereit, meiner Beobachtung einer Abweichung der Sonnenwärme nur geringen Werth beizulegen; bis dahin muss ich aber für diese Abweichung volle Beweiskraft in Anspruch nehmen. Ausserdem haben sich solche Abweichungen in den Jahren 1884 und 1886 ebenfalls gefunden.

Die Betrachtung, welche Hr. Vogel über die Sonnenflecken und namentlich deren Areal anstellt, ist interessant, indem sie zeigt, wie gering dieses Areal ist, scheint mir aber im übrigen verfehlt. Es ist allgemein bekannt, dass die Flecken nur die Centren von Erscheinungen bilden, welche grössere Theile der Sonnenoberfläche umfassen; aus dem Areal der Flecke kann daher auf die durch die Flecken etwa hervorgerufene Aenderung der Sonnenwärme kein Schluss gezogen werden.

Endlich wendet sich Hr. Vogel gegen den von mir vermutheten Zusammenhang zwischen der Veränderung der Sonnenwärme am 14. August 1883 und der geringen Anwesenheit von Flecken an demselben Tage. Die neueren Beobachtungen haben allerdings ein solches Zusammenfallen nicht mehr gezeigt; da ich aber jenen Zusammenhang nur als Vermuthung hingestellt hatte, habe ich keine Veranlassung, meine Worte zurück zu nehmen, und betrachte vielmehr jetzt noch das Zusammenfallen beider Umstände an jenem Tage als eine wichtige Thatsache, deren Bedeutung vielleicht erst später sich erklären wird.

Hr. Angot[1]) hat Bemerkungen zu meiner ersten Arbeit veröffentlicht und scheint, wenn ich nach dem Referat in den Beibl. urtheilen darf, mehr Wünsche auszusprechen, die im

1) Angot, Journ. de Phys. (2) 4. p. 459—464. 1885; Beibl. 10. p. 406. 1886.

wesentlichen nicht im Widerspruch mit meinen Beobachtungen stehen.

Seine Vorschrift, keine Beobachtungen unter 20° Sonnenhöhe anzustellen, ist nicht gerechtfertigt; die meisten meiner Beobachtungen reichen weit unter 20° Sonnenhöhe und zeigen durchgängige Uebereinstimmung mit dem einfachen Absorptionsgesetz. Vielleicht ist Hr. Angot zu seiner Anschauung infolge einer Ungenauigkeit bei der Berechnung des Wegeverhältnisses $\zeta$ gelangt; dieselbe findet sich wenigstens in einer Abhandlung von Hrn. Angot[1]) und besteht darin, dass gesetzt ist:

$$\zeta = \frac{1}{\sin h},$$

wo $h$ die Sonnenhöhe. Diese Annäherungsformel gibt unter 20° Sonnenhöhe zu hohe Werthe von $\zeta$, und zwar umsomehr, je geringer die Sonnenhöhe; bei $h = 10°$, z. B. ist der wahre Werth von $\zeta$:4,92, der durch obige Annäherung gegebene dagegen 5,75.

Es ist bemerkenswerth, dass in den Arbeiten von Hrn. Crova, der in Montpellier Beobachtungen über Sonnenwärme anstellt, dieselbe Ungenauigkeit enthalten ist.

Hrn. Angot's Forderung, fern von Städten zu beobachten, ist bei meinen Beobachtungen erfüllt, da der Ort derselben eine Meile westlich von Berlin liegt und fast nur am Abendhimmel beobachtet wird.

Seine Forderung, Instrumente mit absoluten oder leicht vergleichbaren relativen Angaben zu benutzen, ist vorläufig nicht erfüllbar, weil es noch kein Mittel gibt, der Oberfläche eines Wärme strahlenden Körpers auf sichere Weise bestimmte constante Eigenschaften zu verleihen. Ich beschränke mich darauf, bei einem nur relative Angaben liefernden Apparat die in Betracht kommenden Eigenschaften fortlaufend zu prüfen und deren zeitliche Veränderungen festzustellen; hierdurch ist die Zurückführung der Messungen auf constantes Maass gesichert.

Hr. Angot drückt auch den Wunsch aus, dass solche

1) Angot, Ann. du Bur. Centr. Météorolog. du France, 1. p. 121. 1883. Paris 1885.

Beobachtungen zugleich an mehreren Orten angestellt werden; ich theile diesen Wunsch lebhaft, kann jedoch hieraus nicht schliessen, dass Beobachtungen, von einer einzigen Station aus angestellt, keine Gültigkeit haben.

### Theorie der Thermosäule.

Die Thermosäule wurde bei den vorliegenden Versuchen stets in der Weise gehandhabt, dass die Wärmequelle so lange einwirkte, bis stationärer Zustand eintrat, und dass man ebenfalls der Abkühlung bis zum Eintritt des stationären Zustandes Zeit liess; die Bedingungen, unter welchen die Thermosäule arbeitete, sind also ganz bestimmte.

Wir betrachten die Thermosäule als einen endlosen Stab, der aus gleich langen, miteinander abwechselnden Stücken aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist; bei der Erwärmung werden die erste, dritte, fünfte u. s. w. Löthstelle auf der Temperatur 1 erhalten, bei der Abkühlung das ganze System sich selbst überlassen. Der Fall ist gleich demjenigen eines Ringes, dessen Hälften aus verschiedenen Metallen bestehen, und dessen eine Löthstelle erwärmt wird. Die äussere Temperatur sei Null.

Bezeichnen wir die beiden Metalle bez. durch einen und zwei Striche, so sind die Temperaturen bei der Erwärmung:

$$v_w' = V' - u', \qquad v_w'' = V'' - u'',$$

wo $V'$, $V''$ die stationären Endtemperaturen bedeuten, und für die von der Zeit abhängigen $u'$, $u''$ die Bedingungen gelten:

$$t = 0 : u' = V', \quad u'' = V''; \qquad t = \infty : u' = 0, \quad u'' = 0;$$

bei der Abkühlung dagegen:

$$v_u' = u', \qquad v_u'' = u''.$$

Hieraus ergibt sich, dass für dieselbe Stelle $x$ und für gleiches $t$ vom Anfang der Erwärmung, resp. Abkühlung an gerechnet, der Satz gilt:

$$v_w + v_u = V,$$

die Summe der Temperaturen in den beiden Perioden gleich der stationären Temperatur.

Wir bestimmen zunächst die stationäre Temperatur $V$, dann die variable Temperatur $u$.

Es sollen bedeuten: $\varkappa'$, $\varkappa''$ die inneren, $h$ die äussere Leitungsfähigkeit, die wir als gleich auf beiden Metallen annehmen, $C'$, $C''$ die specifischen Wärmen, $D'$, $D''$ die Dichtigkeiten, $Q'$, $Q''$ die Querschnitte, $P'$, $P''$ die Umfänge, $l$ die Länge eines Stabes; das erste Metall dehne sich von $x=0$ bis $x=l$, das zweite Metall von $x=l$ bis $x=2l$ aus; ferner seien:

$$K' = \frac{\varkappa'}{C'D'}, \qquad K'' = \frac{\varkappa''}{C''D''}$$

und

$$H' = \frac{hP'}{Q'C'D'}, \qquad H'' = \frac{hP''}{Q''C''D''}$$

und

$$\alpha' = l\sqrt{\frac{H'}{K'}}, \qquad \alpha'' = l\sqrt{\frac{H''}{K''}}.$$

Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass $H'=H''=H$ sei; indessen bringt auch die Vermeidung dieser Annahme keine Schwierigkeiten mit sich.

Im stationären Zustand der Erwärmung herrschen die Bedingungen:

$$0 = K'\frac{d^2V'}{dx^2} - HV', \qquad 0 = K''\frac{d^2V''}{dx^2} - HV'',$$

$$x=0 \text{ und } x=l: V_0' = V_{2l}'' = 1, \quad \varkappa'\left(\frac{dV'}{dx}\right)_0 = \varkappa''\left(\frac{dV''}{dx}\right)_{2l},$$

$$x=l: V_l' = V_l'', \qquad \varkappa'\left(\frac{dV'}{dx}\right)_l = \varkappa''\left(\frac{dV''}{dx}\right)_l.$$

Diesen Bedingungen genügt die Lösung:

$$V' = \frac{\varkappa'\alpha'.S(\alpha'').C\left(\alpha'\left(1-\frac{x}{l}\right)\right) + \varkappa''\alpha''\left\{2S\left(\alpha'\frac{x}{l}\right) + C(\alpha'')S\left(\alpha'\left(1-\frac{x}{l}\right)\right)\right\}}{\varkappa'\alpha'C(\alpha')S(\alpha'') + \varkappa''\alpha''C(\alpha'')S(\alpha')},$$

$$V'' = \frac{\varkappa'\alpha'\left\{2S\left(\alpha''\left(2-\frac{x}{l}\right)\right) - C(\alpha')S\left(\alpha''\left(1-\frac{x}{l}\right)\right)\right\} + \varkappa''\alpha''S(\alpha')C\left(\alpha''\left(1-\frac{x}{l}\right)\right)}{\varkappa'\alpha'C(\alpha')S(\alpha'') + \varkappa''\alpha''C(\alpha')S(\alpha')},$$

wobei die Bezeichnungen benutzt sind:

$$C(x) = e^x + e^{-x}, \qquad S(x) = e^x - e^{-x}.$$

Für den variablen Zustand gelten die folgenden Bedingungen:

$$\frac{\partial u'}{\partial t} = K'\frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} - Hu'. \qquad \frac{\partial u''}{\partial t} = K''\frac{\partial^2 u''}{\partial x^2} - Hu''.$$

$$t = 0 : u' = V', \quad u'' = V'',$$

$$x = 0 \text{ und } x = 2l : u_0' = u_{2l}'', \quad \varkappa' \left(\frac{\partial u'}{\partial x}\right)_0 = \varkappa'' \left(\frac{\partial u''}{\partial x}\right)_{2l},$$

$$x = l : u_l' = u_l'', \quad \varkappa' \left(\frac{\partial u'}{\partial x}\right)_l = \varkappa'' \left(\frac{\partial u''}{\partial x}\right)_l.$$

Diesen Bedingungen genügen Lösungen von der Form:

$$u' = \{M' \sin \lambda' x + N' \cos \lambda' x\} e^{-(H+\lambda'^2 K')t},$$

$$u'' = \{M'' \sin \lambda'' x + N'' \cos \lambda'' x\} e^{-(H+\lambda''^2 K'')t},$$

wo: $$\lambda'^2 K' = \lambda''^2 K''.$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Bedingungen ein, so erhält man die transscendente Gleichung:

$$0 = \varkappa'^2 \lambda'^2 + \varkappa''^2 \lambda''^2 + \varkappa' \lambda' \varkappa'' \lambda'' \left\{ \frac{\operatorname{tg} \frac{\lambda' l}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\lambda'' l}{2}} + \frac{\operatorname{tg} \frac{\lambda'' l}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\lambda' l}{2}} \right\}.$$

welche sich in die beiden Gleichungen spaltet:

$$\frac{\operatorname{tg} \frac{\lambda' l}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\lambda'' l}{2}} = -\frac{\lambda' \varkappa'}{\lambda'' \varkappa''} \quad \text{und:} \quad \frac{\operatorname{tg} \frac{\lambda' l}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\lambda'' l}{2}} = -\frac{\lambda'' \varkappa''}{\lambda' \varkappa'}.$$

wir nennen die Wurzeln der ersteren Gleichung $\mu$, diejenigen der letzteren $\nu$.

Für $u'$ und $u''$ ergeben sich schliesslich die folgenden Ausdrücke:

$$u' = \sum\nolimits_m A_m \frac{\mu_m'' \varkappa''}{\cos \frac{\mu_m' l}{2}} \sin \mu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) . e^{-(H+\mu_m'^2 K')t}$$

$$+ \sum\nolimits_m B_m \frac{1}{\cos \frac{\nu_m' l}{2}} \cos \nu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) . e^{-(H+\nu_m'^2 K')t}.$$

$$u'' = \sum\nolimits_m A_m \frac{\mu_m' \varkappa'}{\cos \frac{\mu_m'' l}{2}} \sin \mu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right) . e^{-(H+\mu_m''^2 K'')t}$$

$$+ \sum\nolimits_m B_m \frac{1}{\cos \frac{\nu_m'' l}{2}} \cos \nu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right) . e^{-(H+\nu_m''^2 K'')t}.$$

Die Constanten $A_m$, $B_m$ sind aus dem stationären Zustand zu bestimmen, da für $t = 0 : u' = V'$, $u'' = V''$. Dies

geschieht mit Hülfe eines Satzes, der in voller Allgemeinheit meines Wissens nur von Prof. F. E. Neumann in Königsberg gelehrt wird; derselbe lautet im vorliegenden Fall:

$$0 = Q'\,C'\,D' \int_0^{l} dx\,.\,X_f'\,X_g' + Q''\,C''\,D'' \int_l^{2l} dx\,X_f''\,X_g'',$$

wo die $X'$ und $X''$ die in $u'$, resp. $u''$ vorkommenden Functionen von $x$, $f$ und $g$ verschiedene Wurzeln obiger transscendenter Gleichungen bedeuten. Setzen wir:

$$Q'\,C'\,D' = q', \qquad Q''\,C''\,D'' = q'',$$

so kommt:

$$A_m = \frac{q' \int_0^{l} dx\, V' \sin \mu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) + q'' \int_l^{2l} dx\, V'' \sin \mu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right)}{q' \frac{\mu_m'' \varkappa'}{\cos \frac{\mu_m' l}{2}} \int_0^{l} dx \sin^2 \mu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) + q'' \frac{\mu_m' \varkappa'}{\cos \frac{\mu_m'' l}{2}} \int_l^{2l} dx \sin^2 \mu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right)}.$$

$$B_m = \frac{q' \int_0^{l} dx\, V' \cos \nu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) + q'' \int_l^{2l} dx\, V'' \cos \nu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right)}{\frac{q'}{\cos \frac{\nu_m' l}{2}} \int_0^{l} dx \cos^2 \nu_m' \left(x - \frac{l}{2}\right) + \frac{q''}{\cos \frac{\nu_m'' l}{2}} \int_l^{2l} dx \cos^2 \nu_m'' \left(x - \frac{3l}{2}\right)}.$$

Wir wenden uns nun zur Prüfung der von Hrn. H. C. Vogel aufgestellten Behauptung, dass eine „negative Schwankung" von der Verschiedenheit der Leitungsfähigkeiten der beiden Metalle herrühre.

Zunächst erhellt aus dem oben gefundenen Satze:

$$v_w + v_u = V,$$

dass, wenn eine negative Schwankung bei der Abkühlung stattfindet, eine gleiche solche nach der Theorie auch bei der Erwärmung auftreten müsse, d. h. dass der Ausschlag den stationären Endwerth überschreite und erst nach und nach wieder auf denselben zurückkehre. Bei meiner Säule Wismuth-Zinkantimon wurde eine entschiedene negative Schwankung nur bei der Abkühlung beobachtet, diese aber mit der grössten Regelmässigkeit; es kann dieselbe also nicht von

der Verschiedenheit der Leitungsfähigkeiten herrühren, da dieselbe in obiger Theorie durchaus berücksichtigt ist.

Wir wollen jedoch noch zeigen, dass eine negative Schwankung auch bei beliebig verschiedenen Leitungsfähigkeiten nicht eintreten kann.

Obige Theorie zeigt, dass der Ausschlag $\Delta$ der Thermosäule bei der Abkühlung durch eine Reihe von Exponentialgrössen der Zeit dargestellt werden kann:

$$\Delta = P_1 e^{-p_1 t} + P_2 e^{-p_2 t} + \cdots\cdots,$$

bei welcher die Coëfficienten $p$ mit wachsender Gliednummer steigen.

Tritt eine negative Schwankung ein, so wird $\delta = 0$, ohne dass $t = \infty$ wird, es muss daher alsdann, wenn wir die höheren Glieder weglassen, sein:

$0 = P_1 e^{-p_1 t} + P_2 e^{-p_2 t}$ oder: $\frac{P_2}{P_1} = -e^{(p_2 - p_1)t}$, und, da: $p_2 > p_1$ ist, muss $P_2 > -P_1$ sein.

Berechnen wir nun aus obiger Theorie die Coëfficienten $P_1$, $P_2$ unter der Annahme, dass $\varkappa'$ sehr klein sei, dass also das Verhältniss der beiden Leitungsfähigkeiten sehr gross sei und dass ferner $C'D' = C''D''$.

Durch diese Annahme vereinfachen sich zunächst die Ausdrücke für $V'$, $V''$; man erhält:

$$V' = 2e^{-\alpha'} \frac{S\left(\alpha' \frac{x}{l}\right)}{C(\alpha'')}, \qquad V'' = \frac{C\left(\alpha''\left(1 - \frac{x}{l}\right)\right)}{C(\alpha'')}.$$

Berechnet man hiermit die Ausdrücke für $A$ und $B$ und nimmt dabei die äussere Leitungsfähigkeit $h$ so gross an, dass $e^{-\alpha''}$ gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, so kommt:

$$A = \frac{2q''}{\alpha''^2 + \mu''^2 l^2} \frac{\alpha'' \sin\frac{\mu'' l}{2} - \mu'' l \cos\frac{\mu'' l}{2}}{q' \frac{\mu'' \varkappa''}{\cos\frac{\mu' l}{2}}\left(1 - \frac{\sin\mu' l}{\mu' l}\right) + q'' \frac{\mu' \varkappa'}{\cos\frac{\mu'' l}{2}}\left(1 - \frac{\sin\mu'' l}{\mu'' l}\right)},$$

$$B = \frac{2q''}{\alpha''^2 + \nu''^2 l^2} \frac{\alpha'' \cos\frac{\nu'' l}{2} + \nu'' l \sin\frac{\nu'' l}{2}}{\frac{q'}{\cos\frac{\nu' l}{2}}\left(1 - \frac{\sin\nu' l}{\nu' l}\right) + \frac{q''}{\cos\frac{\nu'' l}{2}}\left(1 - \frac{\sin\nu'' l}{\nu'' l}\right)}.$$

Bildet man weiter die Temperaturdifferenz: $\Delta = u''_{2l} - u''_l$, welche bei der Abkühlung dem Strome der Thermosäule proportional ist, so fällt die Reihe mit den Constanten $B$ aus und es bleibt:

$$\Delta = 2\sum^m A_m \cdot \mu'_m \varkappa' \cdot \operatorname{tg} \frac{\mu''_m l}{2} \cdot e^{-(H+\mu''^2_m K'')t}.$$

Der Einfachheit halber setzen wir $q' = q''$, d. h. Querschnitte und specifische Wärmen der beiden Stäbe gleich. da es uns nur darauf ankommt, ob ein Unterschied in den Leitungsfähigkeiten eine negative Schwankung hervorrufen kann.

Die für die Grössen $\mu$ geltende transscente Gleichung ist:

$$\operatorname{tg} \frac{\mu'' l}{2} = -\sqrt{\frac{\varkappa''}{\varkappa'}} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{\varkappa'}{\varkappa''}} \frac{\mu'' l}{2},$$

oder, wenn $\mu'' l/2 = y$, die kleine Grösse $\sqrt{\varkappa'/\varkappa''} = \varepsilon$ gesetzt wird:

$$\operatorname{tg} y = -\tfrac{1}{\varepsilon} \operatorname{tg} \varepsilon y.$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind:

$$\frac{\mu'' l}{2} = y = 0, \quad \frac{\pi}{2} + \eta_1, \quad \frac{3\pi}{2} + \eta_2, \quad \frac{5\pi}{2} + \eta_3, \ \ldots\ldots;$$

die entsprechenden Werthe von $\mu' l/2$ sind:

$$\frac{\mu' l}{2} = 0, \quad \varepsilon\frac{\pi}{2}, \quad \varepsilon\frac{3\pi}{2}, \quad \varepsilon\frac{5\pi}{2}, \ldots$$

hier sind die $\eta$ und $\varepsilon$ kleine Grössen.

Setzen wir diese Werthe in $A_m$ ein und vernachlässigen die kleinen Grössen $\eta$ und $\varepsilon$, so erhält man schliesslich für die Temperaturdifferenz an den Enden:

$$\Delta = \frac{4\alpha''}{\alpha''^2 + \pi^2} e^{-\left(H + \frac{\pi^2}{l^2} K''\right)t} + \frac{4\alpha''}{\alpha''^2 + q\pi^2} e^{-\left(H + \frac{q\pi^2}{l^2} K''\right)t} + \cdots$$

Die Coëfficienten $P_1$, $P_2$, siehe oben, haben also nicht abwechselnde Zeichen, und es ist nicht $P_2 > -P_1$, wie es für das Auftreten einer negativen Schwankung sein müsste; eine negative Schwankung tritt also auch bei den grössten Unterschieden in der Leitungsfähigkeit der beiden Metalle nicht auf.

### Das Absorptionsgesetz.

Das in den Berechnungen zu Grunde gelegte Absorptionsgesetz scheint mir nun mit einer Genauigkeit erwiesen, wie sie wenigstens im Klima von Berlin sich wohl nicht mehr steigern lässt; es liegen nunmehr 33 Beobachtungsreihen, aus dem Zeitraum von sechs Jahren und bei sehr verschiedenen atmosphärischen Zuständen vor, welche dieses Gesetz bestätigen.

Zeichnet man Curven (Ordinate: Logarithmus der Sonnenwärme, Abscisse: Wegverhältniss $\zeta$), so ergibt sich in den meisten Fällen, dass die Abweichungen der Beobachtungen von einer mittleren Geraden unregelmässig sind und nichts Gemeinsames, Gesetzmässiges haben. In ganz wenigen Fällen herrscht eine Krümmung nach einer Seite vor; dieselbe muss aber von atmosphärischen Aenderungen herrühren, da eine allen Beobachtungsreihen gemeinsame Neigung zur Krümmung nach der einen oder anderen Seite nicht vorhanden ist.

Dieses Gesetz ist ein rein empirisches, man kann sagen, nur ein für unsere Messungen glücklicher Zufall; die Intensitäten der einzelnen Strahlen, die Reflexionen und Absorptionen in der Atmosphäre sind so angeordnet, dass die Summe aller auf der Erdoberfläche ankommenden Strahlen jenes einfache Gesetz befolgt. Da dasselbe für sehr verschiedene Zustände der Atmosphäre gilt, ist nicht anzunehmen, dass aus Beobachtungen in einem glücklicheren Klima sich wesentliche Abweichungen von diesem Gesetz ergeben werden.

Wenn $\zeta = z/H$ das Wegverhältniss, $z$ der Weg durch die Atmosphäre, $H$ die Höhe derselben, $p$ der Absorptionscoëfficient, $R$ eine von der Reflexion abhängige Grösse, $S$ die Intensität, $\lambda$ die Wellenlänge, so ist die auf der Erdoberfläche ankommende Gesammtwärme $W$ hiernach:

$$W = \sum_{\lambda} S_\lambda . R_\lambda . e^{-p_\lambda \zeta} = S . e^{-\alpha \zeta},$$

$$\log W = \log S - \zeta . \alpha \log e.$$

Wir geben nun im Nachstehenden die sämmtlichen Beobachtungen, auch die bereits veröffentlichten, nach obigem Gesetz und nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wieder.

$t$ ist mittlere Berliner Zeit.

$\zeta$. das Wegverhältniss, ist nach der genauen Formel berechnet ($R$ Erdradius, $H$ Höhe der Atmosphäre, $h$ Sonnenhöhe):

$$\zeta = \sin h \left\{ -\frac{R}{H} + \frac{R+H}{R} \sqrt{1 + \left(1 - \left(\frac{R}{R+H}\right)^2 \operatorname{ctg}^2 h\right)} \right\},$$

oder, indem $R/H = 80$ gesetzt wird:

$$\zeta = \sin h \{ -80 + 81 \sqrt{1 + 0{,}024\,539 \operatorname{ctg}^2 h} \}.$$

Die Sonnenhöhe $h$ wurde nach den in Bremiker's fünfstelligen Logarithmen enthaltenen Tafeln berechnet.

$W'$ ist die beobachtete Ablenkung im Galvanometer. Log $W'$ (red.) ist der Logarithmus der auf Normalmaass reducirten Ablenkung.

W. B. F. (wahrscheinlicher Beobachtungsfehler) ist, ausser dem absoluten Werth, in Procenten des mittleren log $W$ angegeben.

Der wahrscheinliche Fehler von log $S$ ergibt sich in bekannter Weise mittelst der Methode der kleinsten Quadrate, derjenige von $S$ aus den für log $S$ gefundenen Grenzen.

### 1881. Juli 12. p. m.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h36^m$ | $4^h53^m$ | $5^h8^m$ | $5^h23^m$ | $6^h3^m$ | $6^h18^m$ | $6^h33^m$ | $6^h48^m$ | $7^h3^m$ |
| $\zeta$ : | 1,92 | 2,07 | 2,24 | 2,42 | 3,18 | 3,54 | 4,02 | 4,62 | 5,66 |
| $W$ : | 304 | 295 | 284 | 265 | 232 | 215 | 185 | 156 | 119 |
| log $W$ : | 0,4829 | 0,4698 | 0,4533 | 0,4232 | 0,3655 | 0,3324 | 0,2672 | 0,1931 | 0,0755 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4888 | 0,4726 | 0,4543 | 0,4348 | 0,3529 | 0,3141 | 0,2623 | 0,1976 | 0,0854 |
| $\Delta$ log $W$ : | +59 | +28 | +10 | +116 | −126 | −183 | −49 | +45 | +99 |

W. B. F. = 0,0070 = 2,05 Proc.

log $S$ = 0,69575; $\alpha \log e$ = 0,10783.

### 1881. Aug. 6. a. m.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $5^h24^m$ | $5^h54^m$ | $6^h25^m$ | $6^h53^m$ | $7^h23^m$ | $8^h28^m$ | $8^h54^m$ | $9^h23^m$ |
| $\zeta$ : | 6,38 | 4,54 | 3,42 | 2,79 | 2,32 | 1,74 | 1,60 | 1,48 |
| $W$ : | 43,5 | 71 | 111,5 | 127,5 | 162 | 208,5 | 193,5 | 198,5 |
| log $W$ : | -0,3615 | -0,1487 | 0,0472 | 0,1055 | 0,2095 | 0,3192 | 0,2867 | 0,2978 |
| log $W$ (ber.) : | -0,3802 | -0,1188 | 0,0398 | 0,1290 | 0,1955 | 0,2776 | 0,2974 | 0,3144 |
| $\Delta$ log $W$ : | −187 | +299 | −74 | +235 | −140 | −416 | +107 | +166 |

W. B. F. = 0.0178 = 18,8 Proc.

log $S$ = 0,52390; $\alpha \log e$ = 0,14155.

1881. Oct. 8. p. m.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h42^m$ | $1^h27^m$ | $1^h58^m$ | $2^h32^m$ | $3^h7^m$ | $3^h37^m$ | $4^h8^m$ | $4^h19^m$ | $4^h32^m$ |
| $\zeta$ : | 1,93 | 2,08 | 2,26 | 2,58 | 3,46 | 3,77 | 4,96 | 5,59 | 6,54 |
| $W$ : | 302 | 291 | 278,5 | 263,5 | 241,5 | 209 | 153 | 134 | 108 |
| log $W$ : | 0,4800 | 0,4639 | 0,4448 | 0,4208 | 0,3839 | 0,3201 | 0,1847 | 0,1271 | 0.0334 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4881 | 0,4735 | 0,4560 | 0,4249 | 0,3394 | 0,3093 | 0,1937 | 0,1325 | 0,0402 |
| $\Delta$ log $W$ : | +81 | +96 | +112 | +41 | −435 | −118 | +90 | +54 | +68 |

W. B. F. = 0,0122 = 3,84 Proc.

log $S$ = 0,67559; $\alpha$ log $e$ = 0,09716.

1881. Oct. 9. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h33^m$ | $1^h8^m$ | $1^h38^m$ | $2^h6^m$ | $2^h36^m$ | $3^h6^m$ | $3^h36^m$ |
| $\zeta$ : | 1,96 | 2,05 | 2,20 | 2,41 | 2,72 | 3,18 | 3,91 |
| $W$ : | 256 | 251,5 | 244 | 236 | 220 | 198,5 | 171 |
| log $W$ : | 0,4082 | 0,4005 | 0,3874 | 0,3792 | 0,3424 | 0,2978 | 0,2330 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4098 | 0,4016 | 0,3881 | 0,3691 | 0,3410 | 0,2994 | 0,2334 |
| $\Delta$ log $W$ : | +16 | +11 | +7 | −38 | −14 | +16 | +4 |

W. B. F. = 0,0014 = 0,41 Proc.

log $S$ = 0,58708; $\alpha$ log $e$ = 0,09047.

1881. Nov. 10. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h26^m$ | $1^h9^m$ | $1^h40^m$ | $2^h13^m$ | $2^h41^m$ | $3^h8^m$ |
| $\zeta$ : | 2,88 | 3,14 | 3,47 | 4,06 | 4,87 | 6.13 |
| $W$ : | 280 | 278 | 265,5 | 235 | 199 | 150 |
| log $W$ : | 0,4472 | 0,4440 | 0,4240 | 0,3711 | 0,2989 | 0,1761 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4651 | 0,4425 | 0,4140 | 0,3629 | 0,2928 | 0,1838 |
| $\Delta$ log $W$ : | +179 | −15 | −100 | −82 | −61 | +77 |

W. B. F. = 0,0078 = 2,17 Proc.

log $S$ = 0,71433; $\alpha$ log $e$ = 0,08655.

1881. Nov. 25. p. m.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $1^h4^m$ | $1^h33^m$ | $2^h2^m$ | $2^h32^m$ | $3^h5^m$ |
| $\zeta$ : | 3,68 | 4,06 | 4,65 | 5,70 | 7,68 |
| $W$ : | 203 | 188 | 167 | 127,5 | 75 |
| log $W$ : | 0,3075 | 0,2742 | 0,2227 | 0,1055 | −0,1249 |
| log $W$ (ber.) : | 0,3179 | 0,2764 | 0,2121 | 0,0975 | −0,1185 |
| $\Delta$ log $W$ : | +104 | +22 | −106 | −80 | +64 |

W. B. F. = 0,0068 = 5,87 Proc.

log $S$ = 0,71936; $\alpha$ log $e$ = 0,10910.

### 1882. Juni 25. p. m.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h47^m$ | $2^h13^m$ | $2^h28^m$ | $2^h45^m$ | $2^h59^m$ | $3^h13^m$ | $3^h24^m$ | $3^h36^m$ |
| $\zeta$ : | 1,15 | 1,25 | 1,30 | 1,35 | 1,39 | 1,44 | 1,48 | 1,53 |
| $W$ : | 423 | 408 | 406,5 | 403 | 396,5 | 409 | 400,5 | 397 |
| log $W$ : | 0,6263 | 0,6107 | 0,6091 | 0,6053 | 0,5982 | 0,6117 | 0,6026 | 0,5988 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6169 | 0,6104 | 0,6071 | 0,6038 | 0,6012 | 0,5979 | 0,5952 | 0,5919 |
| $\Delta$ log $W$ : | −94 | −3 | −20 | −15 | +30 | −138 | −74 | −69 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h7^m$ | $4^h17^m$ | $4^h33^m$ | $4^h48^m$ | $5^h4^m$ | $5^h16^m$ | $5^h31^m$ | $5^h45^m$ |
| $\zeta$ : | 1,70 | 1,76 | 1,87 | 2,00 | 2,16 | 2,29 | 2,51 | 2,74 |
| $W$ : | 384,5 | 382 | 377,5 | 367,5 | 356,5 | 352,5 | 340,5 | 320,5 |
| log $W$ : | 0,5849 | 0,5821 | 0,5769 | 0,5653 | 0,5521 | 0,5472 | 0,5321 | 0,5058 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5808 | 0,5768 | 0,5696 | 0,5610 | 0,5505 | 0,5419 | 0,5275 | 0,5124 |
| $\Delta$ log $W$ : | −41 | −53 | −73 | −43 | −16 | −53 | −46 | +66 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $6^h0^m$ | $6^h32^m$ | $6^h45^m$ | $7^h0^m$ | $7^h15^m$ | $7^h30^m$ |
| $\zeta$ : | 3,02 | 3,86 | 4,33 | 5,01 | 5,87 | 6,98 |
| $W$ : | 313,5 | 273,5 | 247,5 | 226 | 196 | 160 |
| log $W$ : | 0,4962 | 0,4370 | 0,3936 | 0,3541 | 0,2923 | 0,2041 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4939 | 0,4387 | 0,4077 | 0,3630 | 0,3064 | 0,2328 |
| $\Delta$ log $W$ : | −23 | +17 | +141 | +89 | +141 | +287 |

W. B. F. = 0,0063 = 1,21 Proc.
log $S$ = 0,69255; $\alpha \log e$ = 0,65785.

### 1882. Juli 15. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h19^m$ | $12^h34^m$ | $12^h48^m$ | $1^h3^m$ | $1^h18^m$ | $3^h56^m$ | $4^h7^m$ |
| $\zeta$ : | 1,16 | 1,16 | 1,17 | 1,18 | 1,20 | 1,66 | 1,70 |
| $W$ : | 408,5 | 406 | 406,5 | 400 | 403 | 372 | 364,5 |
| log $W$ : | 0,6113 | 0,6085 | 0,6091 | 0,6021 | 0,6053 | 0,5705 | 0,5617 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6086 | 0,6082 | 0,6076 | 0,6067 | 0,6056 | 0,5674 | 0,5642 |
| $\Delta$ log $W$ : | −27 | −3 | −15 | +46 | +3 | −31 | +35 |

W. B. F. = 0,0021 = 0,35 Proc.
log $S$ = 0,70463; $\alpha \log e$ = 0,08278.

---

### 1883. Juni 29. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h3^m$ | $3^h1^m$ | $3^h23^m$ | $4^h3^m$ | $4^h23^m$ | $4^h42^m$ |
| $\zeta$ : | 1,24 | 1,39 | 1,47 | 1,66 | 1,78 | 1,93 |
| $W$ : | 446 | 441 | 438 | 417 | 400,5 | 385 |
| log $W$ (red) : | 0,6199 | 0,6136 | 0,6107 | 0,5893 | 0,5718 | 0,5547 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6277 | 0,6124 | 0,6038 | 0,5837 | 0,5705 | 0,5552 |
| $\Delta$ log $W$ : | +78 | −12 | −69 | −56 | −18 | +5 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $5^h3^m$ | $5^h23^m$ | $5^h44^m$ | $6^h22^m$ | $6^h43^m$ | $7^h2^m$ |
| $\zeta$ : | 2,12 | 2,45 | 2,65 | 3,49 | 4,16 | 4,98 |
| $W$ : | 363,5 | 339 | 325 | 276,5 | 196,5 | 134 |
| log $W$ (red.) : | 0,5297 | 0,4994 | 0,4811 | 0,4109 | 0,2626 | 0,0963 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5349 | 0,5999 | 0,4791 | | | |
| $\Delta$ log $W$ : | +62 | +5 | −20 | | | |

W. B. F. = 0,0032 = 0,57 Proc.

log $S$ = 0,75926 ± 0,00452; $\alpha \log e$ = 0,10575.

$S$ = 574,4 ± 6,0.

1883. Juli 1. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h23^m$ | $12^h48^m$ | $1^h8^m$ | $1^h29^m$ | $5^h13^m$ | $5^h31^m$ |
| $\zeta$ : | 1,14 | 1,15 | 1,17 | 1,19 | 2,23 | 2,45 |
| $W$ : | 487 | 480 | 480 | 480 | 372 | 357 |
| log $W$ (red.) : | 0,6527 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,5357 | 0,5179 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6473 | 0,6464 | 0,6447 | 0,6426 | 0,5474 | 0,5266 |
| $\Delta$ log $W$ : | −54 | 0 | −17 | −38 | +117 | +87 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $5^h45^m$ | $6^h2^m$ | $6^h23$ | $6^h40^m$ |
| $\zeta$ : | 2,67 | 3,06 | 3,54 | 4,07 |
| $W$ : | 342 | 330,5 | 292 | 261 |
| log $W$ (red.) : | 0,4992 | 0,4844 | 0,4306 | 0,3818 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5073 | 0,4717 | 0,4286 | 0,3797 |
| $\Delta$ log $W$ : | +81 | −127 | −20 | −21 |

W. B. F. = 0,0051 = 0,94 Proc.

log $S$ = 0,75128 ± 0,00389; $\alpha \log e$ = 0,09127.

$S$ = 564,0 ± 5,1.

1883. Aug. 14. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h9^m$ | $2^h33^m$ | $2^h54^m$ | $3^h15^m$ | $3^h37^m$ | $4^h0^m$ |
| $\zeta$ : | 1,41 | 1,48 | 1,56 | 1,65 | 1,78 | 1,94 |
| $W$ : | 441,5 | 429 | 420 | 410 | 397 | 383,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,6205 | 0,6081 | 0,5989 | 0,5884 | 0,5744 | 0,5594 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6198 | 0,6117 | 0,6023 | 0,5912 | 0,5766 | 0,5574 |
| $\Delta$ log $W$ : | −7 | +36 | +34 | +28 | +22 | −20 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h23^m$ | $4^h46^m$ | $5^h5^m$ | $5^h23^m$ | $5^h35^m$ | $5^h52^m$ |
| $\zeta$ : | 2,16 | 2,43 | 2,73 | 3,13 | 3,43 | 3,97 |
| $W$ : | 363 | 339,5 | 307 | 289 | 259 | 215 |
| log $W$ (red.) : | 0,5355 | 0,5064 | 0,4627 | 0,4365 | 0,3889 | 0,3080 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5327 | 0,5007 | 0,4666 | 0,4197 | 0,3844 | 0,3221 |
| $\Delta$ log $W$ : | −18 | −57 | +39 | −168 | −45 | +141 |

W. B. F. = 0,0050 = 0,97 Proc.

log $S$ = 0,78318 ± 0,00435; $\alpha \log e$ = 0,11619.

$S$ = 607,0 ± 6,1.

1883. Sept. 12. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h15^m$ | $2^h36^m$ | $2^h58^m$ | $3^h38^m$ | $4^h2^m$ | $4^m22^m$ |
| $\zeta$ : | 1,76 | 1,87 | 2,00 | 2,39 | 2,73 | 3,15 |
| $W$ : | 297 | 293 | 282,5 | 237,5 | 213 | 208 |
| log $W$ (red.) : | 0,4718 | 0,4659 | 0,4500 | 0,3747 | 0,3274 | 0,3171 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4865 | 0,4705 | 0,4512 | 0,3926 | 0,3428 | 0,2801 |
| $\Delta$ log $W$ : | +147 | +46 | +12 | +179 | +154 | −370 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h39^m$ | $4^h58^m$ | $5^h19^m$ | $5^h33^m$ |
| $\zeta$ : | 3,59 | 4,11 | 5,34 | 6,38 |
| $W$ : | 178,5 | 134,5 | 93 | 60 |
| log $W$ (red.) : | 0,2506 | 0,1277 | −0,0325 | −0,2228 |
| log $W$ (ber.) : | 0,2149 | 0,1378 | −0,0448 | −0,1978 |
| $\Delta$ log $W$ : | −357 | +101 | −123 | +250 |

W. B. F. = 0,0150 = 5,93 Proc.

$\log S = 0{,}74747 \pm 0{,}01176$; $\alpha \log e = 0{,}14824$.

$S = 558{,}9 \pm 15{,}2$.

1883. Oct. 15. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h8^m$ | $12^h23^m$ | $12^h48^m$ | $1^h4^m$ | $1^h40^m$ | $1^h58^m$ | $2^h17^m$ |
| $\zeta$ : | 2,04 | 2,06 | 2,12 | 2,18 | 2,37 | 2,44 | 2,69 |
| $W$ : | 398 | 387 | 374 | 379 | 369 | 347 | 339 |
| log $W$ (red.) : | 0,6066 | 0,5964 | 0,5816 | 0,5873 | 0,5757 | 0,5490 | 0,5389 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5968 | 0,5953 | 0,5911 | 0,5870 | 0,5732 | 0,5682 | 0,5497 |
| $\Delta$ log $W$ : | −118 | −11 | +95 | −3 | −25 | +192 | +108 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h35^m$ | $2^h53^m$ | $3^h11^m$ | $3^h28^m$ | $3^h49^m$ | $4^h4^m$ | $4^h17^m$ |
| $\zeta$ : | 2,95 | 3,25 | 3,65 | 4,14 | 4,99 | 5,84 | 6,85 |
| $W$ : | 335 | 327,5 | 300 | 274,5 | 237 | 214,5 | 167,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5337 | 0,5239 | 0,4858 | 0,4473 | 0,3834 | 0,3401 | 0,2327 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5311 | 0,5097 | 0,4808 | 0,4456 | 0,3838 | 0,3226 | 0,2499 |
| $\Delta$ log $W$ : | −26 | −42 | −50 | −17 | +4 | −175 | +172 |

W. B. F. = 0,0073 = 1,46 Proc.

$\log S = 0{,}74389 \pm 0{,}00489$; $\alpha \log e = 0{,}07217$.

$S = 554{,}8 \pm 6{,}2$.

---

1884. Febr. 19. p. m.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h6^m$ | $12^h25^m$ | $12^h40^m$ | $12^h57^m$ | $1^h14^m$ | $1^h30^m$ | $1^h46^m$ | $2^h3^m$ |
| $\zeta$ : | 2,22 | 2,22 | 2,24 | 2,27 | 2,32 | 2,38 | 2,46 | 2,58 |
| $W$ : | 387,5 | 390 | 393 | 390 | 387,5 | 384 | 375,5 | 368,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,6325 | 0,6353 | 0,6386 | 0,6353 | 0,6325 | 0,6285 | 0,6188 | 0,6106 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6385 | 0,6385 | 0,6369 | 0,6346 | 0,6306 | 0,6258 | 0,6194 | 0,6098 |
| $\Delta$ log $W$ : | +60 | +32 | −17 | −7 | −19 | −27 | +6 | −8 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h21^m$ | $2^h36^m$ | $2^h53^m$ | $3^h8^m$ | $3^h28^m$ | $3^h39^m$ | $3^h54^m$ |
| $\zeta$ : | 2,74 | 2,90 | 3,12 | 3,38 | 3,70 | 4,14 | 4,66 |
| $W$ : | 359 | 343 | 333,5 | 316,5 | 302,5 | 278 | 249 |
| log $W$ (red.) : | 0,5993 | 0,5795 | 0,5673 | 0,5447 | 0,5249 | 0,4882 | 0,4404 |
| log $W'$ (ber.) : | 0,5971 | 0,5843 | 0,5668 | 0,5468 | 0,5205 | 0,4854 | 0,4439 |
| $\Delta$ log $W$ : | −22 | +48 | −5 | +13 | −44 | −28 | +35 |

W. B. F. = 0,0021 = 0,37 Proc.

$\log S = 0{,}81558 \pm 0{,}00330$; $\alpha \log e = 0{,}07975$.

$S = 654{,}0 \pm 5{,}0$.

Ohne Steinsalz: $S = 628{,}8 \pm 4{,}8$.

## 1884. März 16. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h40^m$ | $12^h55^m$ | $1^h13^m$ | $1^h31^m$ | $1^h47^m$ | $2^h4^m$ | $2^h21^m$ |
| $\zeta$ : | 1,70 | 1,71 | 1,75 | 1,79 | 1,85 | 1,92 | 2,00 |
| $W$ : | 376 | 372,5 | 369,5 | 365,5 | 367,5 | 361 | 349,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,6252 | 0,6211 | 0,6176 | 0,6129 | 0,6153 | 0,6075 | 0,5935 |
| log $W'$ (ber.) : | 0,6251 | 0,6240 | 0,6198 | 0,6156 | 0,6092 | 0,6018 | 0,5933 |
| $\Delta$ log $W$ : | −1 | +29 | +22 | +27 | −61 | −57 | −2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h40^m$ | $2^h57^m$ | $3^h13^m$ | $3^h29^m$ | $3^h44^m$ | $3^h59^m$ |
| $\zeta$ : | 2,11 | 2,26 | 2,41 | 2,60 | 2,81 | 3,08 |
| $W$ : | 334 | 329,5 | 314,5 | 302,5 | 290,5 | 266,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5737 | 0,5679 | 0,5476 | 0,5307 | 0,5131 | 0,4757 |
| log $W'$ (ber.) : | 0,5816 | 0,5658 | 0,5499 | 0,5297 | 0,5075 | 0,4789 |
| $\Delta$ log $W$ : | +79 | −21 | +23 | −10 | −56 | +32 |

W. B. F. = 0,0029 = 0,50 Proc.

$\log S = 0{,}80520 \pm 0{,}00403$; $\alpha \log e = 0{,}10595$.

$S = 638{,}6 \pm 6{,}0$.

Ohne Steinsalz: $S = 614{,}0 \pm 5{,}8$.

## 1884. April 4. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $12^h22^m$ | $12^h42^m$ | $12^h58^m$ | $1^h16^m$ | $1^h32^m$ | $1^h48^m$ | $2^h4^m$ |
| $\zeta$ : | 1,45 | 1,47 | 1,49 | 1,51 | 1,54 | 1,58 | 1,63 |
| $W$ : | 415 | 420 | 420,5 | 405,5 | 421,5 | 419 | 408,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,6828 | 0,6879 | 0,6883 | 0,6727 | 0,6895 | 0,6869 | 0,6759 |
| log $W'$ (ber.) : | 0,6906 | 0,6890 | 0,6875 | 0,6859 | 0,6836 | 0,6805 | 0,6766 |
| $\Delta$ log $W$ : | +78 | +11 | −8 | +32 | −59 | −64 | +7 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h19^m$ | $2^h35^m$ | $2^h51^m$ | $3^h8^m$ | $3^h26^m$ | $3^h43^m$ | $3^h54^m$ |
| $\zeta$ : | 1,69 | 1,76 | 1,85 | 1,96 | 2,10 | 2,27 | 2,39 |
| $W$ : | 406 | 403,5 | 402 | 396 | 382 | 363 | 352 |
| log $W$ (red.) : | 0,6732 | 0,6706 | 0,6689 | 0,6624 | 0,6468 | 0,6246 | 0,6112 |
| log $W'$ (ber.) : | 0,6719 | 0,6665 | 0,6595 | 0,6510 | 0,6401 | 0,6269 | 0,6176 |
| $\Delta$ log $W$ : | −13 | −41 | +6 | −114 | −67 | +23 | +64 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h7^m$ | $4^h19^m$ | $4^h32^m$ | $4^h45^m$ | $4^h58^m$ |
| $\zeta$ : | 2,56 | 2,75 | 3,00 | 3,29 | 3,66 |
| $W$ : | 342 | 320,5 | 319 | 309,5 | 288,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5987 | 0,5705 | 0,5685 | 0,5547 | 0,5249 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6044 | 0,5897 | 0,5699 | 0,5478 | 0,5191 |
| $\Delta$ log $W$ : | +57 | +192 | +14 | −31 | −58 |

W. B. F. = 0,0045 = 0,70 Proc.

$\log S = 0{,}80314 \pm 0{,}00345$; $\alpha \log e = 0{,}07760$.

$S = 635{,}5 \pm 5{,}1$.

Ohne Steinsalz: $S = 611{,}1 \pm 5{,}0$.

1884. Mai 18. a. m.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $7^h42^m$ | $7^h53^m$ | $8^h7^m$ | $8^h21^m$ | $8^h35^m$ | $8^h51^m$ | $9^h9^m$ | $9^h23^m$ | $9^h43^m$ |
| $\zeta$ : | 1,89 | 1,80 | 1,71 | 1,63 | 1,57 | 1,50 | 1,43 | 1,39 | 1,33 |
| $W$ : | 370 | 381 | 387 | 397 | 405 | 418 | 417 | 425 | 433,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5128 | 0,5255 | 0,5323 | 0,5434 | 0,5521 | 0,5606 | 0,5647 | 0,5730 | 0,5816 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5091 | 0,5214 | 0,5336 | 0,5444 | 0,5526 | 0,5621 | 0,5716 | 0,5770 | 0,5852 |
| $\Delta$ log $W$ : | −37 | −41 | +13 | +10 | +5 | +15 | +69 | +40 | +36 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $10^h3^m$ | $10^h17^m$ | $10^h35^m$ | $10^h51^m$ | $11^h7^m$ | $11^h28^m$ | $11^h43^m$ | $12^h0^m$ |
| $\zeta$ : | 1,29 | 1,26 | 1,24 | 1,22 | 1,21 | 1,19 | 1,19 | 1,19 |
| $W$ : | 444,5 | 440,5 | 446,5 | 446,5 | 462,5 | 459,5 | 462,5 | 465 |
| log $W$ (red.) : | 0,5925 | 0,5886 | 0,5944 | 0,5944 | 0,6097 | 0,6069 | 0,6097 | 0,6121 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5906 | 0,5947 | 0,5974 | 0,6001 | 0,6015 | 0,6042 | 0,6042 | 0,6042 |
| $\Delta$ log $W$ : | −19 | +61 | +30 | +57 | −82 | −27 | −57 | −79 |

W. B. F. = 0,0033 = 0,58 Proc.

$\log S = 0{,}76584 \pm 0{,}00516$; $\alpha \log e = 1{,}13580$.

$S = 583{,}2 \pm 7{,}0$.

1884. Mai 22. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $1^h7^m$ | $1^h29^m$ | $1^h44^m$ | $1^h57^m$ | $2^h8^m$ | $2^h23^m$ | $2^h36^m$ |
| $\zeta$ : | 1,22 | 1,24 | 1,27 | 1,29 | 1,32 | 1,36 | 1,39 |
| $W$ : | 451 | 453,5 | 447 | 442,5 | 435 | 422,5 | 424,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,6047 | 0,6071 | 0,6008 | 0,5964 | 0,5890 | 0,5763 | 0,5784 |
| log $W$ (ber.) : | 0,6051 | 0,6018 | 0,5969 | 0,5936 | 0,5887 | 0,5821 | 0,5772 |
| $\Delta$ log $W$ : | +4 | −53 | −39 | −28 | −3 | +58 | −12 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h48^m$ | $3^h3^m$ | $3^h20^m$ | $3^h36^m$ | $3^h55^m$ | $4^h10^m$ | $4^h28^m$ |
| $\zeta$ : | 1,43 | 1,49 | 1,56 | 1,64 | 1,74 | 1,85 | 2,00 |
| $W$ : | 415 | 405,5 | 394,5 | 384,5 | 370 | 354,5 | 340,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5685 | 0,5585 | 0,5466 | 0,5354 | 0,5187 | 0,5001 | 0,4827 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5707 | 0,5608 | 0,5494 | 0,5363 | 0,5199 | 0,5019 | 0,4773 |
| $\Delta$ log $W$ : | +22 | +23 | +32 | +9 | +12 | +18 | −54 |

W. B. F. = 0,0023 = 0,41 Proc.

$\log S = 0{,}80501 \pm 0{,}00398$; $\alpha \log e = 0{,}16386$.

$S = 638{,}3 \pm 5{,}9$.

## 1884. Mai 24. p. m.

| $t$ : | $1^h24^m$ | $1^h37^m$ | $1^h50^m$ | $2^h5^m$ | $2^h20^m$ | $2^h34^m$ | $2^h48^m$ | $3^h5^m$ | $3^h18^m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta$ : | 1,28 | 1,24 | 1,27 | 1,30 | 1,34 | 1,38 | 1,42 | 1,48 | 1,54 |
| $W$ : | 447 | 442,5 | 443,5 | 440,5 | 432 | 428,5 | 426,5 | 417 | 422,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5880 | 0,5836 | 0,5846 | 0,5817 | 0,5732 | 0,5696 | 0,5676 | 0,5578 | 0,5635 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5984 | 0,5969 | 0,5924 | 0,5878 | 0,5817 | 0,5756 | 0,5695 | 0,5604 | 0,5513 |
| $\Delta$ log $W$ : | +104 | +133 | +118 | +61 | +85 | +60 | +19 | +26 | −122 |

| $t$ : | $3^h33^m$ | $3^h46^m$ | $4^h0^m$ | $4^h15^m$ | $4^h30^m$ | $4^h43^m$ | $5^h4^m$ | $5^h15^m$ | $5^h25^m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta$ : | 1,60 | 1,68 | 1,75 | 1,87 | 1,99 | 2,11 | 2,35 | 2,50 | 2,66 |
| $W$ : | 413 | 408 | 389 | 376 | 367,5 | 349,5 | 302,5 | 288 | 263 |
| log $W$ (red.) : | 0,5537 | 0,5484 | 0,5276 | 0,5129 | 0,5030 | 0,4812 | 0,4184 | 0,3971 | 0,3577 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5421 | 0,5300 | 0,5193 | 0,5011 | 0,4728 | 0,4646 | 0,4280 | 0,4052 | 0,3809 |
| $\Delta$ log $W$ : | −116 | −184 | −83 | −118 | −302 | −166 | +96 | +81 | +232 |

W. B. F. = 0,0097 = 1,84 Proc.

$\log S = 0{,}78564 \pm 0{,}00919$; $\alpha \log e = 0{,}15216$.

$S = 610{,}4 \pm 12{,}9$.

## 1884. Juli 9. a. m.

| $t$ : | $7^h7^m$ | $7^h22^m$ | $7^h37^m$ | $7^h54^m$ | $8^h9^m$ | $8^h26^m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta$ : | 2,16 | 2,01 | 1,89 | 1,76 | 1,67 | 1,58 |
| $W$ : | 328 | 344,5 | 362,5 | 368,5 | 383 | 396,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4762 | 0,4976 | 0,5196 | 0,5267 | 0,5435 | 0,5586 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4779 | 0,4982 | 0,5145 | 0,5322 | 0,5444 | 0,5566 |
| $\Delta$ log $W$ : | +17 | +6 | −51 | +55 | +9 | −20 |

| $t$ : | $8^h49^m$ | $9^h5^m$ | $9^h23^m$ | $9^h38^m$ | $9^h55^m$ | $10^h10^m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta$ : | 1,48 | 1,42 | 1,37 | 1,33 | 1,28 | 1,25 |
| $W$ : | 409,5 | 417 | 421,5 | 428 | 429 | 436,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5726 | 0,5804 | 0,5851 | 0,5917 | 0,5928 | 0,6003 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5701 | 0,5783 | 0,5851 | 0,5905 | 0,5973 | 0,6013 |
| $\Delta$ log $W$ : | −25 | −21 | 0 | −12 | +45 | +10 |

W. B. F. = 0,0021 = 0,38 Proc.

$\log S = 0{,}77088 \pm 0{,}00344$; $\alpha \log e = 0{,}13565$.

$S = 590{,}0 \pm 4{,}7$.

## 1884. Aug. 6. a. m.

| $t$ : | $6^h51^m$ | $7^h4^m$ | $7^h17^m$ | $7^h33^m$ | $7^h44^m$ | $8^h1^m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta$ : | 2,82 | 2,58 | 2,40 | 2,21 | 2,09 | 1,94 |
| $W$ : | 299 | 318,5 | 335 | 354 | 365 | 378,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4348 | 0,4622 | 0,4841 | 0,5081 | 0,5214 | 0,5372 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4339 | 0,4624 | 0,4838 | 0,5063 | 0,5206 | 0,5384 |
| $\Delta$ log $W$ : | −9 | +2 | −3 | −18 | −8 | +12 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $8^h15^m$ | $8^h28^m$ | $8^h42^m$ | $9^h3^m$ | $9^h16^m$ | $9^h31^m$ |
| $\zeta$ : | 1,84 | 1,75 | 1,67 | 1,57 | 1,51 | 1,46 |
| $W$ : | 386,5 | 396,5 | 409 | 419 | 430 | 436 |
| log $W$ (red.) : | 0,5452 | 0,5574 | 0,5708 | 0,5813 | 0,5926 | 0,5986 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5503 | 0,5610 | 0,5704 | 0,5813 | 0,5894 | 0,5954 |
| $\Delta$ log $W$ : | +51 | +36 | −4 | 0 | −32 | −32 |

W. B. F. = 0,0017 = 0,33 Proc.

log $S$ = 0,76866 ± 0,00240; $\alpha \log e$ = 0,11871.

$S$ = 587,0 ± 3,3.

## 1884. Aug. 10. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h18^m$ | $3^h57^m$ | $4^h8^m$ | $4^h15^m$ | $4^h52^m$ | $5^h4^m$ |
| $\zeta$ : | 1,65 | 1,89 | 1,98 | 2,04 | 2,46 | 2,65 |
| $W$ : | 310 | 296 | 277 | 269 | 216 | 204 |
| log $W$ (red.) : | 0,4338 | 0,4137 | 0,3849 | 0,3722 | 0,2769 | 0,2520 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4472 | 0,4006 | 0,3831 | 0,3715 | 0,2899 | 0,2530 |
| $\Delta$ log $W$ : | +134 | −131 | −18 | −7 | +130 | +10 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $5^h13^m$ | $5^h37^m$ | $5^h47^m$ | $6^h0^m$ |
| $\zeta$ : | 2,80 | 3,34 | 3,62 | 4,06 |
| $W$ : | 197,5 | 152 | 130 | 109 |
| log $W$ (red.) : | 0,2380 | 0,1242 | 0,0563 | −0,0202 |
| log $W$ (ber.) : | 0,2238 | 0,1189 | 0,0645 | −0,0210 |
| $\Delta$ log $W$ : | −142 | −53 | +82 | −8 |

W. B. F. = 0,0068 = 2,7 Proc.

log $S$ = 0,76782 ± 0,00779; $\alpha \log e$ = 0,19428.

$S$ = 585,9 ± 10,5.

## 1884. Aug. 18. a. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $7^h30^m$ | $7^h44^m$ | $8^h8^m$ | $8^h35^m$ | $8^h45$ | $8^h58$ | $9^h12^m$ |
| $\zeta$ : | 2,46 | 2,27 | 2,03 | 1,83 | 1,75 | 1,68 | 1,62 |
| $W$ : | 314 | 333,5 | 357 | 377,5 | 387,5 | 393,5 | 399,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4508 | 0,4770 | 0,5066 | 0,5308 | 0,5422 | 0,5489 | 0,5555 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4515 | 0,4754 | 0,5057 | 0,5309 | 0,5409 | 0,5497 | 0,5573 |
| $\Delta$ log $W$ : | +7 | −16 | −9 | +1 | −13 | +8 | +18 |

W. B. F. = 0,0009 = 0,18 Proc.

log $S$ = 0.76126 ± 0,00348; $\alpha \log e$ = 0,12593.

$S$ = 577,1 ± 4,7.

1884. Sept. 11. p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h35^m$ | $2^h46^m$ | $2^h59^m$ | $3^h25^m$ | $3^h39^m$ | $3^h58^m$ | $4^h26^m$ |
| $\zeta$ : | 1,84 | 1,94 | 2,02 | 2,25 | 2,41 | 2,67 | 3,20 |
| $W$ : | 388,5 | 383,5 | 378 | 340 | 329,5 | 297 | 262,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5533 | 0,5477 | 0,5414 | 0,4954 | 0,4818 | 0,4367 | 0,3830 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5561 | 0,5430 | 0,5325 | 0,5023 | 0,4812 | 0,4471 | 0,3775 |
| $\Delta$ log $W$ : | +28 | −47 | −89 | +69 | −6 | +104 | −55 |

W. B. F. = 0,0052 = 1,05 Proc.

log $S$ = 0,79780 ± 0,01050; $\alpha \log e$ = 0,13135.

$S$ = 627,8 ± 15,2.

1884 Sept. 16. p. m.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h4^m$ | $3^h18^m$ | $3^h30^m$ | $3^h41^m$ | $3^h55^m$ | $4^h31^m$ |
| $\zeta$ : | 2,19 | 2,33 | 2,47 | 2,62 | 2,84 | 3,69 |
| $W$ : | 346 | 336,5 | 320,5 | 311,5 | 298,5 | 235 |
| log $W$ (red.) : | 0,5006 | 0,4885 | 0,4673 | 0,4550 | 0,4364 | 0,3335 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5028 | 0,4871 | 0,4715 | 0,4547 | 0,4301 | 0,3351 |
| $\Delta$ log $W$ : | +22 | −14 | +42 | −3 | −63 | +16 |

W. B. F. = 0,0030 = 0,66 Proc.

log $S$ = 0,74760 ± 0,00670; $\alpha \log e$ = 0,11180.

$S$ = 559,2 ± 8,6.

1884. Sept. 21 p. m.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h12^m$ | $3^h24^m$ | $3^h36^m$ | $3^h43^m$ | $4^h0^m$ | $4^h16^m$ | $4^h26^m$ |
| $\zeta$ : | 2,43 | 2,58 | 2,75 | 2,97 | 3,21 | 3,62 | 3,93 |
| $W$ : | 324,5 | 321,5 | 304,5 | 289 | 270,5 | 243 | 221,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4989 | 0,4817 | 0,4581 | 0,4354 | 0,4067 | 0,3601 | 0,3199 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4987 | 0,4809 | 0,4609 | 0,4348 | 0,4065 | 0,3580 | 0,3213 |
| $\Delta$ log $W$ : | −2 | −8 | +28 | −6 | −2 | −21 | +14 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h35^m$ | $4^h47^m$ | $4^h57^m$ | $5^h6^m$ | $5^h17^m$ | $5^h27^m$ | $5^h38^m$ |
| $\zeta$ : | 4,28 | 4,83 | 5,40 | 5,96 | 7,00 | 8,07 | 9,63 |
| $W$ : | 202 | 171 | 148,5 | 124 | 94,5 | 65 | 38 |
| log $W$ (red.) : | 0,2799 | 0,2075 | 0,1463 | 0,0679 | −0,0501 | −0,2126 | −0,4457 |
| log $W$ (ber.) : | 0,2800 | | | | | | |
| $\Delta$ log $W$ : | +1 | | | | | | |

W. B. F. = 0,011 = 0,27 Proc.

log $S$ = 0,78596 ± 0,00201; $\alpha \log e$ = 0,11824.

$S$ = 610,9 ± 2,8.

1884. Sept. 30. p. m.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h2^m$ | $3^h13^m$ | $3^h25^m$ | $3^h37^m$ | $3^h48^m$ | $4^h1^m$ | $4^h12^m$ | $4^h22^m$ |
| $\zeta$ : | 2,65 | 2,80 | 3,00 | 3,24 | 3,52 | 3,88 | 4,29 | 4,72 |
| $W$ : | 293,5 | 278,5 | 262 | 239,5 | 209,5 | 183 | 157 | 135 |
| log $W$ (red.) : | 0,4445 | 0,4217 | 0,3952 | 0,3562 | 0,2981 | 0,2394 | 0,1728 | 0,1072 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4478 | 0,4228 | 0,3896 | 0,3496 | 0,3031 | 0,2433 | 0,1750 | 0,1036 |
| $\Delta$ log $W$ : | +33 | +11 | −56 | −66 | +50 | +39 | +22 | −36 |

W. B. F. = 0,0049 = 1,62 Proc.

log $S$ = 0,88843 ± 0,00622; $\alpha \log e$ = 0,16628.

$S$ = 773,5 ± 11,1.

1884. Nov. 1. a. m.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $9^h25^m$ | $9^h38^m$ | $9^h51^m$ | $10^h6^m$ | $10^h19^m$ | $10^h32^m$ | $10^h44^m$ | $10^h58^m$ |
| $\zeta$ : | 3,23 | 3,07 | 2,93 | 2,80 | 2,71 | 2,63 | 2,57 | 2,52 |
| $W$ : | 265 | 276,5 | 290 | 302 | 313 | 317,5 | 320,5 | 327,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4488 | 0,4672 | 0,4879 | 0,5055 | 0,5210 | 0,5273 | 0,5313 | 0,5407 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4491 | 0,4698 | 0,4879 | 0,5047 | 0,5163 | 0,5267 | 0,5345 | 0,5409 |
| $\Delta$ log $W$ : | +3 | +26 | 0 | −8 | −47 | −6 | +32 | +2 |

W. B. F. = 0,0017 = 0,33 Proc.

log $S$ = 0,86697 ± 0,00709; $\alpha \log e$ = 0,12940.

$S$ = 736,2 ± 12,1.

---

1886. April 23.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $1^h59^m$ | $2^h43^m$ | $3^h12^m$ | $3^h40^m$ | $3^h57^m$ | $4^h17^m$ |
| $\zeta$ : | 1,45 | 1,60 | 1,74 | 1,93 | 2,07 | 2,28 |
| $W$ : | 359,5 | 347 | 335,5 | 323 | 309,5 | 295 |
| log $W$ (red.) : | 0,5551 | 0,5391 | 0,5244 | 0,5079 | 0,4894 | 0,4684 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5521 | 0,5374 | 0,5236 | 0,5050 | 0,4912 | 0,4706 |
| $\Delta$ log $W$ : | −30 | −17 | −8 | −29 | +18 | +22 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h35^m$ | $4^h54^m$ | $5^h10^m$ | $5^h27^m$ |
| $\zeta$ : | 2,52 | 2,84 | 3,17 | 3,64 |
| $W$ : | 279,5 | 257 | 239,5 | 223 |
| log $W$ (red.) : | 0,4451 | 0,4085 | 0,3780 | 0,3470 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4470 | 0,4155 | 0,3831 | 0,3369 |
| $\Delta$ log $W$ : | +19 | +70 | +51 | −101 |

W. B. F. = 0,0035 = 0,74 Proc.

log $S$ = 0,69463 ± 0,00389; $\alpha \log e$ = 0,09826.

$S$ = 495,0 ± 4,5.

1886. Mai 9.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h12^m$ | $2^h29^m$ | $2^h47^m$ | $3^h2^m$ | $3^h20^m$ | $3^h37^m$ | $3^h54^m$ | $4^h10^m$ |
| $\zeta$ : | 1,39 | 1,44 | 1,50 | 1,55 | 1,64 | 1,74 | 1,85 | 1,98 |
| $W$ : | 399,5 | 396,5 | 393,5 | 387 | 383 | 377 | 370 | 363,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5983 | 0,5950 | 0,5917 | 0,5844 | 0,5799 | 0,5731 | 0,5649 | 0,5573 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5980 | 0,5944 | 0,5901 | 0,5866 | 0,5801 | 0,5730 | 0,5651 | 0,5559 |
| $\Delta$ log $W$ : | −3 | −6 | −16 | +22 | +2 | −1 | +2 | −14 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h25^m$ | $4^h45^m$ | $5^h4^m$ | $5^h22^m$ | $5^h38^m$ | $5^h57^m$ | $6^h15^m$ |
| $\zeta$ : | 2,12 | 2,35 | 2,61 | 2,94 | 3,31 | 3,88 | 4,60 |
| $W$ : | 351,5 | 340,5 | 329 | 311 | 290,5 | 263 | 236,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5425 | 0,5288 | 0,5140 | 0,4896 | 0,4599 | 0,4168 | 0,3707 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5459 | 0,5294 | 0,5109 | 0,4873 | 0,4609 | 0,4202 | 0,3688 |
| $\Delta$ log $W$ : | +34 | +6 | −31 | −23 | +10 | +34 | −19 |

W. B. F. = 0,0014 = 0,26 Proc.

$\log S = 0{,}69723 \pm 0{,}00094$; $\alpha \log e = 0{,}07139$.

$S = 498{,}0 \pm 1{,}1$.

1886. Mai 20.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $2^h24^m$ | $2^h40^m$ | $2^h59^m$ | $3^h16^m$ | $3^h59^m$ | $4^h15^m$ | $4^h32^m$ | $4^h48^m$ |
| $\zeta$ : | 1,37 | 1,41 | 1,48 | 1,55 | 1,79 | 1,91 | 2,06 | 2,23 |
| $W$ : | 381 | 376 | 372,5 | 362,5 | 347,5 | 342,0 | 327,0 | 315,0 |
| log $W$ (red.) : | 0,5833 | 0,5776 | 0,5735 | 0,5617 | 0,5433 | 0,5365 | 0,5169 | 0,5006 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5813 | 0,5778 | 0,5718 | 0,5658 | 0,5451 | 0,5348 | 0,5218 | 0,5072 |
| $\Delta$ log $W$ : | −20 | +2 | −17 | +41 | +18 | −17 | +49 | +66 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $5^h4^m$ | $5^h21^m$ | $5^h38^m$ | $5^h53^m$ | $6^h9^m$ | $6^h24^m$ | $6^h38^m$ |
| $\zeta$ : | 2,42 | 2,68 | 3,00 | 3,35 | 3,82 | 4,37 | 5,05 |
| $W$ : | 309,5 | 295 | 278,5 | 255,5 | 238 | 208,5 | 180,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4931 | 0,4736 | 0,4448 | 0,4097 | 0,3789 | 0,3214 | 0,2586 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4908 | 0,4684 | 0,4409 | 0,4107 | 0,3702 | 0,3229 | 0,2643 |
| $\Delta$ log $W$ : | −23 | −52 | −39 | +10 | −87 | +15 | +57 |

W. B. F. = 0,0029 = 0,61 Proc.

$\log S = 0{,}69929 \pm 0{,}00191$; $\alpha \log e = 0{,}08614$.

$S = 500{,}4 \pm 2{,}2$.

1886. Aug. 28.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h43^m$ | $3^h59^m$ | $4^h14^m$ | $4^h31^m$ | $4^h46^m$ | $5^h1^m$ | $5^h16^m$ | $5^h33^m$ |
| $\zeta$ : | 2,07 | 2,24 | 2,41 | 2,66 | 2,91 | 3,27 | 3,70 | 4,56 |
| $W$ : | 353 | 342 | 321 | 320 | 307,5 | 286,5 | 270 | 233,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,5469 | 0,5332 | 0,5056 | 0,5043 | 0,4870 | 0,4562 | 0,4306 | 0,3674 |
| log $W$ (ber.) : | 0,5428 | 0,5308 | 0,5189 | 0,5013 | 0,4887 | 0,4583 | 0,4281 | 0,3675 |
| $\Delta$ log $W$ : | −41 | −24 | +133 | −30 | −33 | +21 | −25 | +1 |

W. B. F. = 0,0042 = 0,87 Proc.

$\log S = 0{,}68850 \pm 0{,}00580$; $\alpha \log e = 0{,}07039$.

$S = 488\,1 \pm 6{,}6$.

1886. Aug. 30.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $3^h22^m$ | $3^h38^m$ | $3^h56^m$ | $4^h10^m$ | $4^h24^m$ | $4^h39^m$ |
| $\zeta$ : | 1,94 | 2,07 | 2,25 | 2,41 | 2,61 | 2,87 |
| $W$ : | 301,5 | 292 | 277,5 | 256,5 | 243,5 | 226,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,4797 | 0,4658 | 0,4437 | 0,4096 | 0,3869 | 0,3555 |
| log $W$ (ber.) : | 0,4728 | 0,4572 | 0,4356 | 0,4164 | 0,3924 | 0,3613 |
| $\Delta$ log $W$ : | −69 | −86 | −89 | +68 | +55 | +58 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ : | $4^h56^m$ | $5^h13^m$ | $5^h27^m$ | $5^h56^m$ |
| $\zeta$ : | 3,23 | 3,72 | 4,23 | 5,85 |
| $W$ : | 206,5 | 179,5 | 155,5 | 102,5 |
| log $W$ (red.) : | 0,3154 | 0,2546 | 0,1932 | 0,0112 |
| log $W$ (ber.) : | 0,3181 | 0,2593 | 0,1981 | 0,0037 |
| $\Delta$ log $W$ : | +27 | +47 | +59 | −75 |

W. B. F. = 0,0049 = 1,46 Proc.

$\log S = 0{,}70559 \pm 0{,}00454$; $\alpha \log e = 0{,}12000$.

$S = 507{,}7 \pm 5{,}3$.

---

Dieses Beobachtungsmaterial beweist, dass das einfache Absorptionsgesetz gültig ist, und zwar bis auf so geringe Sonnenhöhen, als bei diesen Beobachtungen noch anwendbar sind.

Von 33 Beobachtungen zeigen 17 einen wahrscheinlichen Beobachtungsfehler von unter 1 Proc., 7 einen solchen zwischen 1 und 2 Proc.; die erreichte Genauigkeit ist also schon recht bedeutend und dürfte sich unter günstigerem Himmel wenig mehr erhöhen lassen.

Was die Sonnenhöhe betrifft, so erstrecken sich 7 Beobachtungsreihen von 20° ($\zeta = 2{,}8$) aufwärts, 6 Reihen von 15° ($\zeta = 3{,}6$), 9 Reihen von 10° ($\zeta = 4{,}9$), 11 Reihen von 5° ($\zeta = 7{,}5$) aufwärts; unter den letzteren befinden sich noch zwei der besten Messungen (1886, Mai 20 und August 30). Bei niedrigen Sonnenhöhen fallen die Beobachtungen allerdings im allgemeinen schlechter aus; aber die Unregelmässigkeiten haben keinen bestimmten Charakter und erklären sich aus dem Umstand, dass, je niedriger die Sonnenhöhe ist, um so ausgedehnter das atmosphärische Gebiet ist, welches die Sonnenstrahlen durchlaufen, dass also die atmosphärischen Verhältnisse weniger constant sind.

Eine Grenze der Gültigkeit des Gesetzes in Bezug auf die Sonnenhöhe kann aus unseren Beobachtungen nicht gefolgert werden.

Hr. Crova in Montpellier hat seit einer Reihe von Jahren Beobachtungen über Sonnenwärme angestellt; seine Veröffentlichungen haben mich zur Ueberzeugung gebracht, dass die atmosphärischen Verhältnisse in Montpellier erheblich ungünstiger sind, als in Berlin, vielleicht wegen der Dunstmassen, die von dem nahen Meer aufsteigen. Die von ihm um Mittag beobachteten Unregelmässigkeiten sind in Berlin hier und da in ähnlicher Weise vorhanden, aber in geringerem Maasse; Curven, wie die von Hrn. Crova veröffentlichten, dürften in Berlin kaum je vorkommen. Seine regelmässigeren Curven befolgen übrigens im wesentlichen ebenfalls das einfache Absorptionsgesetz, wenn $\zeta$ richtig berechnet wird.

Ein Zusammenhang des Absorptionscoëfficienten $\alpha$ mit den gewöhnlichen meteorologischen Beobachtungsgrössen ist nicht vorhanden. Das königlich preussische meteorologische Institut hatte die Güte, mir Beobachtungen mitzutheilen, welche an meinen Beobachtungstagen in Berlin angestellt waren; es ergab sich weder ein Zusammenhang von $\alpha$ mit dem Luftdruck, noch mit der Temperatur, noch mit der relativen Feuchtigkeit.

Da Langley die Absorption dem Luftdruck proportional setzt, ordne ich nachstehend die Beobachtungen nach steigendem $\alpha$ und füge die Luftdrucke ($p$) bei.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha \log e$ : | 0,0658 | 0,0680 | 0,0722 | 0,0730 | 0,0799 | 0,0828 | 0,0869 | 0,0872 |
| $p$ : | 762,2 | 762,0 | 759,0 | 754,7 | 754,4 | 752,6 | 762,1 | 760,4 |
| $\alpha \log e$ : | 0,0905 | 0,0913 | 0,0972 | 0,1002 | 0,1058 | 0,1075 | 0,1078 | 0,1091 |
| $p$ : | 751,0 | 761,5 | 762,7 | 761,5 | 762,1 | 765,2 | 761,0 | 761,5 |
| $\alpha \log e$ : | 0,1148 | 0,1162 | 0,1178 | 0,1261 | 0,1280 | 0,1351 | 0,1360 | 0,1362 |
| $p$ : | 758,7 | 756,6 | 764,1 | 758,9 | 758,3 | 766,8 | 768,6 | 759,3 |
| $\alpha \log e$ : | 0,1373 | 0,1401 | 0,1482 | 0,1554 | 0,1663 | 0,1667 | 0,2040 | |
| $p$ : | 752,5 | 757,9 | 763,3 | 758,1 | 762,8 | 770,9 | 758,8. | |

Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen ist offenbar nicht vorhanden, und es scheint mir deshalb die Langley'sche Annahme nicht gerechtfertigt.

Ein einziges meteorologisches Element von denjenigen, die unserer Beobachtung zugänglich sind, liefert ein gewisses Urtheil über die Genauigkeit einer Beobachtungsreihe, nämlich die Farbe des Himmels; je weisslicher dieselbe ist, desto grösser sind die atmosphärischen Unregelmässigkeiten. Gerade bei anhaltend schönem Wetter wird die Himmelsfarbe immer weisslicher, und der geübtere Beobachter erkennt dann auch in der Nähe der Sonne feine weissliche Dunstmassen, die sich rasch verändern, deren Dasein aber auch z. B. in der Camera obscura bei abgeblendetem Sonnenbild nicht bemerkbar ist; diese Dünste sind die gefährlichsten Hindernisse dieser Beobachtungen.

Sicher gute Beobachtungen erhält man in Berlin, nach meinen Erfahrungen, nur bei einem gewissen „Compromisswetter", d. h. einem Uebergangszustand der Atmosphäre zwischen zwei verschiedenen Wetterperioden, welcher sich, ausser durch den klaren, tiefblauen Himmel durch einen frischen S.-E.-Wind kennzeichnet.

Ein ferneres wichtiges Kennzeichen in Betreff der Constanz der atmosphärischen Verhältnisse bietet das Verhalten der Thermosäule, während sie der Sonne ausgesetzt wird. Ist die Luft constant, so nähern sich die jede halbe Minute abgelesenen Ausschläge mit derselben Sicherheit und Regelmässigkeit dem stationären Maximum, wie bei einer constanten irdischen Wärmequelle; ist die Atmosphäre dagegen veränderlich, so treten kleine Unregelmässigkeiten auf; gewöhnlich erhält man dann auch Abweichungen in den Maximalausschlägen selbst, allein nicht immer; jedenfalls verdient aber eine Beobachtungsreihe, während welcher solche Abweichungen bemerkt wurden, weniger Zutrauen. Diese kleinen Veränderungen sind mit Pyrheliometern oder Registrirapparaten nicht wahrnehmbar.

Wenn sich der Zustand der Atmosphäre während einer Beobachtungsreihe stetig nach einer Richtung ändert, so verwandelt sich die Gerade in eine Curve mit schwacher convexer oder concaver Krümmung. Solche Fälle wurden einige mal bemerkt und dürfen zur Berechnung der Sonnenwärme

nicht herangezogen werden; da aber in diesen Fällen nach der gewöhnlichen Berechnung der W. B. F. gross ausfällt, so schützt uns die von uns sonst befolgte Vorschrift, nur die besten Beobachtungen zur Berechnung der Sonnenwärme zu verwenden, dagegen, solche Beobachtungsreihen zur Discussion der Sonnenwärme zu benutzen.

### Die Normalbestimmung.

Wir erörtern zunächst die oben kurz berührten Vorgänge mit der Steinsalzplatte näher.

Für den Grad der Durchsichtigkeit dieser Platte erhält man ein Maass, wenn man den Ausschlag, den die schwarze Fläche von 100° an der Thermosäule hervorruft, dividirt durch das Mittel der Ausschläge der vier Thermoelemente (0°—100°). Dieser Quotient enthält allerdings ausserdem die Emissionsfähigkeit der schwarzen Fläche und die Absorptionsfähigkeit (für dunkle Strahlen) der Stirnfläche der Thermosäule; allein diese Grössen sind, wie noch gezeigt wird, als constant anzunehmen.

Für jenen Quotienten erhielt man 1883:

| Juni 28. | Juli 1. | Juli 3. | Aug. 14. | Sept. 12. | Oct. 15. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,301 | 1,335 | 1,341 | 1,281 | 1,254 | 1,202. |

Man sieht, dass die Steinsalzplatte für dunkle Strahlen allmählich erblindete. Wie sie sich gegen die Sonnenwärme verhielt, lässt sich nicht mehr feststellen; jedenfalls darf man aber nicht annehmen, dass etwaige Veränderungen gegenüber der Sonnenwärme sprungweise stattfanden und dahin, dass am 14. August die Transparenz für Sonnenwärme um 6—8 Proc. grösser gewesen sei, als im ganzen übrigen Jahre; dies müsste aber stattgefunden haben, wenn die beobachtete Wärmeerhöhung im August auf eine Veränderung der Steinsalzplatte zurückzuführen wäre.

Am 11. April 1884 wurden an der Sonne und der schwarzen Fläche abwechselnd mit und ohne Steinsalzplatte Messungen angestellt; es ergab sich als Verhältniss dieser Ausschläge:

1,144 für die Sonne,
1,322 für die schwarze Fläche von 100°.

Von da ab wurde die Steinsalzplatte nicht wieder benutzt.

Nimmt man an, dass die Platte sich vom 19. Februar bis 11. April 1884 nicht verändert habe, so lassen sich vermittelst obiger Coëfficienten die Beobachtungen vom Frühling 1884 vor dem 11. April auf gleiches Maass bringen, wie diejenigen nach dem 11. April; indessen kann jene Annahme nicht als sicher bezeichnet werden.

Punkte von erfreulicher Constanz in dem System der Normalbestimmung sind das Verhältniss der Ausschläge der vier Thermoelemente und dasjenige der Ausschläge der schwarzen und der weissen Fläche an der Thermosäule.

Man erhielt als Verhältniss des Mittels der den beiden Thermoelementen: Eisen — Neusilber entsprechenden Ausschläge zu denjenigen der den beiden Elementen: Eisen — Kupfer entsprechenden:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1883 | Juni 26 | Juni 28 | Juli 1 | Juli 3 | Aug. 14 | Sept. 12 | Oct. 15 |
| | 1,075 | 1,075 | 1,072 | 1,076 | 1,075 | 1,076 | 1,072 |
| 1884 | Mai 25 | Sept. 2 | Sept. 14 | Sept. 28 | Nov. 2 | | |
| | 1,067 | 1,073 | 1,081 | 1,077 | 1,067 | | |
| 1886 | April 23 | Mai 9 | Mai 20 | Aug. 28 | Aug. 30 | | |
| | 1,077 | 1,078 | 1,064 | 1,075 | 1,067 | | |

(Dieses Verhältniss ist nicht gleich demjenigen der electromotorischen Kräfte, da verschiedene Widerstände eingeschaltet wurden.)

Man erhielt ferner als Verhältniss der Emission, bei 100°, der schwarzen und der weissen Fläche × Absorption der berussten Fläche der Thermosäule:

mit Steinsalzplatte (Thermosäule Wismuth-Zinkantimon):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1883 | Juni 28 | Juni 29 | Juli 1 | Juli 3 | Aug. 14 | Sept. 12 | Oct. 15 |
| | 1,115 | 1,125 | 1,121 | 1,121 | 1,128 | 1,116 | 1,123 |
| 1884 | Febr. 19 | März 16 | April 4 | | | | |
| | 1,125 | 1,119 | 1,123; | | | | |

ohne Steinsalzplatte (Thermosäule Wismuth-Zinkantimon:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1884 | Mai 18 | Mai 22 | Mai 24 | Mai 25 | Juli 9 | Aug. 6 | Aug. 10 |
| | 1,102 | 1,096 | 1,098 | 1,092 | 1,089 | 1,092 | 1,107 |
| 1884 | Aug. 18 | Sept. 2 | Sept. 11 | Sept. 14 | Sept. 16 | Sept. 21 | Sept. 28 |
| | 1,093 | 1,102 | 1,097 | 1,087 | 1,097 | 1,091 | 1,089 |
| 1884 | Sept. 30 | Nov. 1 | Nov. 2 | | | | |
| | 1,091 | 1,096 | 1,087 | | | | |
| 1886 | Mai 23 | Juni 20 | | | | | |
| | 1,073 | 1,086 | | | | | |

(Thermosäule Neusilber-Eisen)

Man sieht, dass eine Veränderung in drei Jahren weder für die Thermoelemente untereinander, noch für die beiden Flächen sich constatiren lässt; da aber durchaus unwahrlich ist, dass die beiden verschiedenen Arten von Thermoelementen sich gleichmässig verändert haben und ebensowenig die beiden so verschiedenartigen Flächen, so ist es wahrscheinlich, dass überhaupt weder die Thermoelemente, noch die Flächen sich verändert haben; dasselbe gilt für die Absorption der Stirnfläche der Thermosäule für dunkle Strahlen.

Es bleibt noch der Zweifel, ob die letztere Fläche sich nicht für die Sonnenstrahlen verändert habe, obschon dies für dunkle Strahlen nicht der Fall war. Um diesen Punkt klarzustellen, ist die unten zu beschreibende Normalbestimmung mittelst glühenden Platinkamins eingeführt, von welcher jedoch noch nicht viele Messungen vorliegen. Jedenfalls aber kann eine solche Veränderung nur allmählich nach einer Richtung hin stattgefunden haben; die hin- und hergehenden Veränderungen der Sonnenwärme, welche in jedem der drei Beobachtungsjahre beobachtet wurden, lassen sich hierdurch nicht erklären.

Da die Messungen der beiden Flächen Veränderungen nicht ergaben, wurden dieselben 1886 nicht nach jeder Sonnenbeobachtung angestellt, sondern man beschränkte sich meist auf Messung der Thermoelemente, d. h. der Empfindlichkeit des Galvanometers, welche allerdings Veränderungen unterliegt.

Ausser dem genannten Dampfgefäss mit der schwarzen und der weissen Fläche wurde ein zweites Gefäss mit ähn-

lichen Flächen von Zeit zu Zeit beobachtet, mit ähnlichen Resultaten.

Die neue Normalbestimmung für leuchtende Wärme welche 1885 und 1886 ausgearbeitet wurde und zu guten Hoffnungen berechtigt, hat folgende Einrichtung (s. Fig. 3).

Ein plattgedrücktes, auf beiden platten Seiten mit horizontalen, alternirenden Furchen versehenes, aus Platin von 1,5 mm Stärke bestehendes Kamin wird durch zwei schiefgestellte Strahlen verbrennenden Gases in sehr helle Rothgluth versetzt; die eine Fläche wird der Thermosäule oder einem anderen Messapparat für strahlende Wärme ausgesetzt, die andere Fläche zur Temperaturbestimmung benutzt.

Die letztere geschieht dadurch, dass an das Kamin ein Platinstab von 4,5 mm Dicke angenietet und horizontal soweit fortgeführt wird, bis sein Ende, im stationären Zustand, keine sichtbare Gluth mehr zeigt. An diesen Stab schliesst sich alsdann das aus Messing gearbeitete Gefäss eines Luftthermometers an, welches in einer der gebräuchlichen Arten beobachtet wird. Das Thermometergefäss erhält auf diese Art nicht so hohe Temperaturen, welche Veränderungen dieses Gefässes sicher hervorbringen würden, und liefert doch, solange die Wärmeleitungs- und die Ausstrahlungsfähigkeit des Platinstabes constant bleiben, ein Maass für die Temperatur des Platinkamins.

Zur Beobachtung des Luftthermometers wurde die Jolly'sche gewählt, nach welcher bei constantem Luftvolumen mittelst verstellbaren Quecksilbermanometers gemessen wird. Die Ablesung eines sich verschiebenden Quecksilberfadens, wie beim Eiscalorimeter von Bunsen, wäre weit angenehmer; allein es wurde befürchtet, dass bei heftigen Bewegungen Luft neben dem Quecksilberfaden vorbei austreten würde.

Das Platinkamin ist von einem System concentrischer Eisencylinder umgeben, deren äusserster sich nur wenig erwärmt; der ganze Apparat, bis zum Quecksilbermanometer, ist von hohlen Blechkörpern umgeben, durch welche Wasser von circa 20° C. strömt; dasselbe Wasser strömt auch durch

einen doppelwandigen Gummischlauch, der den Quecksilberschlauch umhüllt.

Von vorn gesehen bietet das glühende Kamin, vor welches mehrere Diaphragmen mit runden Ausschnitten gesetzt sind, den Anblick einer runden, hell leuchtenden, horizontal gestreiften Fläche dar; die Kanten der Furchen werden nämlich heller glühend, als die hintere Innenwand und die vordere Aussenwand.

Mit dem Bunsen'schen Photometer gemessen, ist das ausgesandte Licht nahezu gleich demjenigen einer Normalkerze; der Apparat lässt sich auch zur Herstellung eines Normallichtes verwenden; nur muss dann das Kamin besser aus dünnerem Blech hergestellt werden, um Weissgluth zu erzielen.

Die beiden Gasstrahlen werden durch zwei gewöhnliche Glasbläsergebläse mit alternirender Bewegung betrieben und liefern eine sehr constante Gluth.

Die Constanz dieses Apparates ist nur abhängig von den inneren und äusseren Wärmeleitungsfähigkeiten des Kamins, des Stabes und des Thermometergefässes, ferner von dem Volumen des letzteren; Beobachtungen werde ich erst mittheilen, nachdem ausgedehntere Erfahrungen vorliegen.

### Abgekürzte Beobachtungsmethode.

In einem so prekären Klima, wie demjenigen von Berlin, legt sich immer wieder die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, aus einer einzigen oder ganz wenigen Beobachtungen eine brauchbare Messung der Sonnenwärme zu erhalten. Wäre diese Aufgabe gelöst, so könnte man an jedem Tage mit wirklich klarem Sonnenschein die Sonnenwärme messen, auch wenn derselbe nicht lange dauert, und der Himmel theilweise bewölkt ist. Diese Hoffnung wird durch den Umstand bestärkt, dass ich mehrfach bei tiefblauem, aber zum Theil mit Haufenwolken bedeckten Himmel gute Einzelbeobachtungen erhalten habe, wenn die Sonne frei war, die Anzahl derselben jedoch wegen der vielen Störungen durch bedeckende Wolken nicht gross genug zu erhalten war, um eine gute Messung zu liefern.

In der ersten Abhandlung sind Versuche mitgetheilt, um die Emission des Gegenpunktes der Sonne am Himmel zu messen, aus welcher man die Absorption der Schicht zu bestimmen hoffte, welche von den Sonnenstrahlen durchlaufen wird. Dieser Versuch misslang, weil die Atmosphäre bei uns nicht die nöthige Gleichmässigkeit besitzt.

Der folgende Vorschlag gestattet, die Emission der Luftschichten zu messen, welche das von der Sonne in den Apparat gelangende Strahlenbündel umgeben. Man bringt zu diesem Zweck ausser der die Sonnenwärme messenden Thermosäule *a* (s. Fig. 4) eine zweite ringförmige Thermosäule *b* in dem Hohlraum von der ersteren an und setzt den die runde Oeffnung enthaltenden Schirm möglichst weit von den beiden Säulen weg; die zweite Säule erhält alsdann nur Strahlen aus den das Sonnenstrahlenbündel umgebenden Luftschichten.

### Werthe der Sonnenwärme.

Die oben mitgetheilten Beobachtungsreihen theilen sich in Bezug auf die Genauigkeit des Werthes der Sonnenwärme ziemlich scharf in drei Gruppen; in der ersten beträgt der wahrscheinliche Fehler der Sonnenwärme höchstens etwas mehr als 1 Proc., in der zweiten 2—3 Proc., in der dritten noch mehr. Wir benutzen zur Berechnung der Sonnenwärme nur die Reihen der ersten Gruppe.

1883.

| Datum | Juni 29 | Juli 1 | Aug. 14 | Oct. 15 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Sonnenw. | 574 ± 6 | 564 ± 5 | 607 ± 6 | 555 ± 6 | |

1884.

| Datum | Febr. 19 | März 16 | April 4 | Mai 18 | Mai 22 |
|---|---|---|---|---|---|
| Sonnenw. | 648 ± 5 | 616 ± 6 | 615 ± 6 | 584 ± 6 | 642 ± 7 |
| Datum | Juli 9 | Aug. 6 | Aug. 18 | Sept. 21 | |
| Sonnenw. | 589 ± 4 | 581 ± 4 | 576 ± 8 | 644 ± 6. | |

1886.

| Datum | April 23 | Mai 9 | Mai 20 | Aug. 28 | Aug. 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Sonnenw. | 497 ± 4 | 500 ± 3 | 502 ± 3 | 484 ± 6,5 | 497 ± 4,5. |

Die drei ersten Beobachtungen von 1884 haben etwas geringeres Gewicht als die übrigen, da sie mit Steinsalzplatte angestellt und vermittelst der Bestimmung vom 11. April

auf den Fall reducirt sind, dass diese Platte fehlt. Die Messungen von 1883 sind bereits früher mitgetheilt.

Die Beobachtungen von 1886 sind mit einer Säule: Eisen-Neusilber angestellt, da die früher verwendete Wismuth-Zinkantimon defect geworden war.

Die Beobachtungen eines jeden Jahres sind daher als eine mit gleichem Maass gemessene Gruppe anzusehen; das Verhältniss der für verschiedene Jahre geltenden Maassstäbe ist als nicht bekannt anzusehen.

Das Ergebniss ist das folgende: In jedem Jahre hat der grössere Theil der Messungen im wesentlichen dasselbe Resultat gezeigt, 1883: 3 Messungen von 4, 1884: 4 Messungen von 6, resp. 9, 1886: 4 Messungen von 5; ausserdem wurden aber in jedem Jahre bei einer oder bei mehreren Messungen (in obiger Zusammenstellung hervorgehoben) erheblich verschiedene Werthe der Sonnenwärme erhalten, 1883 eine Vermehrung, 1884 zwei, resp. drei Vermehrungen, 1886 eine Verminderung.

Es ist wohl zu bemerken, dass die unter sich übereinstimmenden Messungen bei ganz verschiedenen atmosphärischen Zuständen angestellt wurden; hierin liegt der Beweis, dass die Bestimmung der Sonnenwärme nach dieser Methode von dem Zustand der Atmosphäre nicht abhängig ist.

Nachdem nun 4, resp. 5 Abweichungen constatirt sind, hoffe ich, dass diejenigen, welche sich der 1883 constatirten Abweichung gegenüber noch zweifelnd verhalten haben, mehr Vertrauen zu der Methode und ihren Resultaten gewinnen. Ich halte es nunmehr für mehrfach bewiesen, dass die Sonnenwärme erhebliche Veränderungen erleidet.

Im Jahre 1883 fiel die beobachtete Vermehrung der Sonnenwärme zusammen mit einer Verminderung der Sonnenflecken, und ich hatte deshalb einen Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen vermuthet. Für das Jahr 1884 ist ein solches Zusammentreffen, nach gütigen Mittheilungen von Hrn. Prof. Dr. Wolf in Zürich, nicht der Fall. Aus diesem Grunde scheint mir daher jetzt eine Discussion dieser Frage verfrüht, und werde ich eine solche so lange verschieben, bis genügendes Material vorliegt.

Ich möchte nicht schliessen, ohne nochmals auf den meteorologischen Werth dieser Art von Beobachtungen aufmerksam zu machen.

Die Methode ist nun soweit ausgebildet, dass sie auch in der Hand von weniger Geübten brauchbare Resultate liefert. Beobachtungen dieser Art, unter günstigen Verhältnissen ausgeführt, z. B. in einem Küstenland des Mittelländischen Meeres, auf dem Observatorium des Mount Hamilton in Californien u. s. w., würden zur Erkenntniss desjenigen meteorologischen Elementes führen, welches die Triebfeder aller meteorologischen Vorgänge bildet, dessen Eigenschaften uns aber noch beinahe unbekannt sind.

## IV. *Ueber die Nobili'schen Farbenringe und verwandte electrochemische Erscheinungen; von A. Elsas.*

(Aus den Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg vom 8. Dec. 1886 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der wesentliche Unterschied zwischen der Voigt'schen und der in meiner ersten Mittheilung[1]) dargelegten Auffassung des Problems der Nobili'schen und Guébhard'schen Ringe ist lediglich an der Hand experimenteller Untersuchungen klar zu machen.

Während Hr. Voigt (und, was ich zu bemerken versäumte, auch Hr. Ditscheiner[2]) die Strömung, welche aus der electrolytischen Flüssigkeit in die Metallplatte geht, als die wesentliche Ursache der electrochemischen Ringbildung betrachtet, glaubte ich diese Strömung unter gewissen Umständen als nebensächlich betrachten zu dürfen.

Dagegen drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass die Strömung, die in der Flüssigkeitsschicht nahezu parallel zur Metallplatte verläuft, wenn diese nicht direct mit der

1) Elsas, Wied. Ann. **29**. p. 331. 1886.

2) Ditscheiner, Wien. Ber. 2. Abth. **86**. p. 676. 1882.

Batterie verbunden wird, die wesentliche Ursache der electrolytischen Zersetzung und Abscheidung, ist und dass die Strömung in die Metallplatte von geringerer Bedeutung ist, wenn die Abscheidungen nicht zu directen chemischen Wirkungen Veranlassung geben.

Die naheliegende Frage, warum denn auf dem Boden eines gläsernen Troges, in welchem eine Flüssigkeitsschicht zwischen drahtförmigen Electroden electrolysirt wird, keine electrochemischen Niederschläge entstehen, konnte meine Meinung nicht erschüttern.

Denn dass in einer Flüssigkeitsschicht ein abgeschiedenes Molecül nicht seinen Platz behaupten kann, ist klar, und auch ist es selbstverständlich, dass es nicht zu einer bestimmten Stelle des Bodens wandern kann, wenn nicht eine besondere Ursache es dahin zieht.

Die Vermuthung, dass nicht allein an den Grenzen zwischen electrolytischen und metallischen Leitern electrochemische Zersetzungen und Abscheidungen vor sich gehen, wird unterstützt durch die Thatsachen, welche sich bei der Wiederholung der Nobili'schen Versuche zeigen. Nur wenige Electrolyten werden, wie die Bleilösungen, derart zersetzt, dass sich auf der Metallplatte eine Schicht einer homogenen Substanz niederschlägt, deren nach dem Rande der Platte zu abnehmende Dicke zu einer blos optischen Farbenerscheinung Veranlassung gibt.

Angenommen, dass die Metallplatte mit dem negativen Batteriepole verbunden wurde, die Flüssigkeit aus Kupfervitriollösung besteht, und die drahtförmige Electrode Kupfer ist, so soll auf der Platte Kupfer niedergeschlagen werden, während an dem Drahte sich durch die directe Einwirkung von Säure und Sauerstoff wieder Kupfervitriol bildet. In Wirklichkeit findet aber eine solche Zersetzung nicht statt, sondern es lagern sich auf der Metallplatte Ringe von chemisch und physikalisch verschiedener Beschaffenheit ab. Diese electrochemischen Ringe bestehen zum Theil aus Sauerstoffverbindungen des Kupfers, zum Theil stellen sie vielleicht Modificationen des Kupfers dar.

Die Lösungen der meisten Salze scheiden in ähnlicher

Weise in verschiedenen Zonen der Platte chemisch und physikalisch verschiedene Substanzen ab, und es entsteht die Aufgabe, diese Erscheinung zu erklären. Nobili hat nur einige tastende Versuche gemacht, eine solche Erklärung zu geben, während er mit unzweideutiger Entschiedenheit die irisirenden Ringe der Bleilösungen auf die Farbenerscheinungen in dünnen Blättchen bezieht.

Der Gedanke, dass zwischen zwei unendlich benachbarten Punkten einer electrolytischen Flüssigkeit eine Zersetzung derselben eintrete, welche der Potentialdifferenz der beiden Punkte entspricht, war für mich nicht absurd genug, um ihn ohne nähere Prüfung zu verwerfen. Aber der experimentelle Nachweis, das innerhalb des Electrolyten und nicht nur an den Grenzen der Electroden wirkliche electrochemische Abscheidungen stattfinden, erschien mir unausführbar, bis die Veröffentlichungen des Hrn. v. Beetz[1]) über trockene Elemente mir den einzuschlagenden Weg zeigten.

Hr. v. Beetz verwendete anstatt der electrolytischen Flüssigkeiten im Daniell'schen Element einen Gypsbrei, der mit Kupfervitriol-, resp. mit Zinkvitriollösung angerührt wurde und bald erhärtete. Da diese trockenen Electrolyten zur Herstellung von galvanischen Elementen gut verwendbar waren, liess sich hoffen, dass sie auch bei dem Studium electrolytischer Zersetzungen gute Dienste leisten könnten.

Deshalb suchte ich zunächst festzustellen, ob eine trockene, mit einer Salzlösung zubereitete Gypsplatte sich in jeder Beziehung wie eine Schicht der wässerigen Salzlösung verhalte.

Die Ergebnisse der Vorversuche entsprachen durchaus den gehegten Erwartungen. Insbesondere lässt sich der Nobili'sche Versuch ebenso gut mit einer electrolytischen trockenen Gypsplatte, wie mit einer Flüssigkeit anstellen. Um eine innige Berührung zwischen der Metallplatte und der Gypsplatte zu sichern, goss ich den noch gut flüssigen Gypsbrei direct auf die mit einem nichtleitenden Rand versehene Metallscheibe und tauchte die Drahtelectrode vor der Erhärtung in den Brei. Die Stromleitung wurde erst

1) v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402. 1884.

geschlossen, nachdem die Gypsplatte hart geworden war. Wenn dann einige Zeit später die Gypsplatte von der Metallscheibe abgehoben wurde, zeigt sich auf letzterer dieselbe Ringbildung, welche bei der Electrolyse der flüssigen Salzlösung entsteht.

Selbstverständlich wendete ich nicht solche Salzlösungen an, welche irisirende optische Ringe auf der Platte liefern, sondern, weil es sich um Constatirung chemischer Vorgänge handelte, solche Electroden und Lösungen, welche zur Bildung gefärbter Verbindungen Veranlassung geben. Die Versuche, deren Beschreibung ich mich jetzt zuwende, wurden mit Kupfervitriollösung angestellt.

Hat man die Metallplatte mit dem negativen Pol der Batterie verbunden, so soll nach der Theorie der Electrolyse aus einer Kupfervitriollösung Kupfer auf derselben niedergeschlagen werden. Den Anodendraht lassen wir zunächst aus Kupfer bestehen, damit sich an demselben wieder Kupfervitriollösung bilden kann.

Wenn man nun statt der wässerigen Kupfervitriollösung eine entsprechende Gypsplatte verwendet, zeigt es sich besonders auffallend, dass keineswegs die abnehmende Dicke des homogenen Niederschlages die Farben- und Ringerscheinung verursacht. Die chemischen Zersetzungen werden von mechanischen Wirkungen des Stromes begleitet; in verschiedenen Zonen adhärirt die Gypsplatte nach Durchleitung des Stromes verschieden stark an der Metallplatte, sodass man sie nicht ablösen kann, ohne dass Ringe von Gyps, die recht scharf begrenzt sind, auf dem Metall haften bleiben. An der unteren Seite der Gypsplatte sieht man deutlich die entsprechenden ringförmigen Zonen, vier bis fünf an der Zahl. In der Mitte der Gypsplatte, unter der Spitze, zeigt sich die besonders auffallende Erscheinung, dass eine Höhlung in dem Gyps entstanden ist, gleich als hätte man mit einem Stempel auf die noch nicht völlig erstarrte Platte gedrückt. Oft ist die mechanische Deformation der Platte so gross, dass sie selbst an der Oberfläche sichtbar wird, indem sich auf dieser eine genaue kreisförmig begrenzte Kuppel bildet.

Die untere Seite der Gypsplatte zeigt auch Farbenringe. Die innerste, eingedrückte Zone ist grünlich gefärbt, wahrscheinlich durch Cuprihydroxyd. Dann folgt ein schmaler weisser Ring, darauf eine breite bläuliche Zone von der Farbe einer verdünnten Kupfervitriollösung. Diese Zone wird begrenzt von dem Kreise, welcher die äussere Grenze der auf der Metallplatte haftenden Gypsringe bildet. Nun folgt ein ziemlich breiter rother Kupferring auf der Metallplatte, und diesem entspricht auf der Gypsplatte ein rother Ring, der sich nach dem Loslösen des Gypses an der Luft schnell lebhaft grün färbt. Der äussere Theil der Gypsplatte von der Grenze dieses grün gewordenen Ringes an ist blau gefärbt, als wenn die Kupfervitriollösung stärker geworden wäre. (Die Salzlösung war so schwach, dass die Gypsplatte vor der Electrolyse keine Färbung zeigte.)

Die Färbung der electrolytischen Platte geht nicht tief in das Innere derselben hinein; man schleift sie bald ab. Farbige Zersetzungsproducte treten im Innern nicht auffällig zu Tage, wenn der Strom nicht lange wirkte. Man bemerkt auf der Oberfläche der Gypsplatte nur, dass um die Anode herum nicht der Gehalt an Kupfervitriol vermehrt wird, wie man erwarten sollte, sondern dass eine schwach röthliche Färbung auftritt, welche in einiger Entfernung von der Anode bei Einwirkung eines nicht zu schwachen Stromes von einem blauen Ringe begrenzt wird.

Sobald aber der Strom genügend lange einwirkt, bilden sich electrochemische Färbungen in der Gypsplatte, welche sie ihrer ganzen Dicke nach durchsetzen und oft in erheblicher Entfernung von dem Drahte deutlich sichtbar sind. Ersetzt man den Kupferdraht durch einen solchen von Silber, Graphit, Gold oder Platin, so tritt ein grosser röthlich gefärbter Kreis um den Draht herum zu Tage, und derselbe wird von einem scharf begrenzten gelbrothen Ring eingeschlossen. Dabei stimmen diese Ringe der Gypsplatte mit solchen der Metallplatte genau der Grösse nach überein.

Die electrochemischen Ringe auf der negativen Metallplatte sind im allgemeinen von der Natur der Platte unabhängig. Jedoch findet eine kleine Modification der Ringe

statt, wenn man eine Zinkplatte verwendet, welche ohne Einwirkung des Stromes Kupfer aus der Lösung des Kupfersalzes ausfällt. Die blaue Farbe ist dann auf der unteren Seite der Gypsplatte vorherrschend, und die Ringe auf der Metallplatte sind schwarz.

Auch bei Anwendung einer Eisenplatte modificirt die directe Einwirkung derselben auf den Kupfervitriol die chemischen Ringe.

Von wesentlichem Einfluss ist die Natur des positiven Electrodendrahtes. Ein Platindraht, der weder durch die Schwefelsäure, noch durch den Sauerstoff merklich angegriffen wird, verursacht ein Sauerwerden der electrolytischen Masse. Deshalb wird nirgends auf der Kathodenplatte reines Kupfer niedergeschlagen, sondern die entstehenden Ringe werden durch die Säure und den Sauerstoff chemisch angegriffen.

Eine auffallende Erscheinung zeigt sich, wenn man als Anode einen Eisen- oder Stahldraht benutzt. Es entstehen dann in der Gypsplatte mehrere Ringe von der Farbe des Eisenrostes, und auch diese Zonen, in welchen man leicht durch chemische Reactionen das Eisenoxyd nachweist, entsprechen genau den Nobili'schen Ringen auf der Metallplatte.

Da die chemische Untersuchung ergab, dass der von mir verwendete Kupfervitriol eisenfrei war, so ist durch das Auftreten der Rostringe in ziemlicher Entfernung von dem Anodendraht zugleich bewiesen, dass die „Wanderung der Ionen" in der Gypsplatte keineswegs aufgehoben wird.

Wie aber ist es zu erklären, dass die electrolytische Ausscheidung in der Gypsplatte nicht in unmittelbarer Nähe der Anode am stärksten ist und mit der Entfernung von derselben continuirlich abnimmt? Warum sind die gelben Ringe durch hellere Zonen, in denen sich weniger Eisen befindet, getrennt?

Ich verzichte vorläufig darauf, eine Antwort auf diese Fragen zu suchen, wende mich vielmehr zur Beschreibung derjenigen Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Metallplatte mit dem positiven, der Draht aber mit dem negativen Pole der Batterie verbunden ist. Aus der Kupfervitriol-

lösung soll in diesem Falle Säure und Sauerstoff an der Platte, Kupfer am Drahte ausgeschieden werden.

Indessen zeigt sich nur bei starken Strömen eine Kupferablagerung am Drahte, bei Strömen mässiger Intensität tritt nur ein blauer Kreis von der Farbe einer Kupfervitriollösung um den Kathodendraht herum auf, und dieser Kreis wird von einem intensiv blauen Ringe begrenzt. Besteht die Metallplatte aus Silber oder Platin, so treten noch weitere Ringe von blauschwarzer Farbe auf, und alle diese Ringe durchsetzen die Platte ihrer ganzen Dicke nach, wenn der Draht nahe genug an die Platte hinangeht. Die Nobili'schen Ringe an der Berührungsfläche zwischen der Metallplatte und dem Electrolyten sind bei Anwendung versilberter Platten meist von schwarzer Farbe, während auf Messingplatten das charakteristische Roth des Kupferoxyduls mit Grün abwechselt.

Ich glaube, aus den mitgetheilten Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die electrolytische Gypsplatte sich wie eine entsprechende Flüssigkeitsschicht dem electrischen Strom gegenüber verhält. Dann liegt es nahe, weiter zu folgern, dass auch im Innern einer Flüssigkeitsschicht bei dem Nobili'schen Versuch electrolytische Ausscheidungen erfolgen, wie wir solche an unseren Gypsplatten beobachten. Eine solche Folgerung wäre indessen noch dem Einwurf ausgesetzt, dass diese Zersetzungen nicht eine directe Folge des Stromdurchganges, sondern eine secundäre Erscheinung seien, veranlasst durch das an der Metallplatte ausgeschiedene Ion, welches sich in der Flüssigkeit nach oben verbreitet und chemisch auf den Electrolyten einwirkt.

Indessen ist die experimentelle Entscheidung in dieser Frage leicht gefunden. Man braucht nur eine electrolytische Gypsplatte auf einer isolirenden Scheibe (Glasplatte) herzustellen, zwei Drähte senkrecht in dieselbe einzuführen und diese Electroden mit der Batterie zu verbinden. Dann treten Ringe von derselben Art in der Gypsplatte auf, wie wir solche bei den oben beschriebenen Versuchen beobachteten; also beispielsweise um den Kathodendraht herum zunächst eine hellblaue Zone, dann ein intensiver gefärbter blauer Ring, und um diesen eine ganz schwach fleischfarbene Zone. Die

Ringe, welche den Anodendraht umgeben, hängen natürlich von der Natur derselben ab. Bei einer Stahlnadel beobachten wir ein grosses System von rostfarbenen Ringen. Dass diese aber nicht etwa von den sogenannten Molecularströmen, welche beim blossen Eintauchen eines Eisendrahtes in Kupfervitriollösung entstehen, herrühren, beweisen die Versuche mit Platin-, Gold- und Graphit- (Bleistift-) Electroden. Solche Drähte, welche von der ausgeschiedenen Säure nicht angegriffen werden, erscheinen von einem grossen röthlichen Kreise umgeben, und dieser wird von einem gelbrothen Ring begrenzt, ausserhalb dessen die Gypsplatte ihr bläuliches Weiss behält. Zuweilen tritt auch noch ein zweiter grösserer gelbrother Ring auf.

Fasse ich diese Beobachtungen zusammen, so erscheint es mir zweifellos, dass der electrische Strom, welcher einen electrolytischen Leiter beliebiger Gestalt durchfliesst, in jedem Punkte desselben eine chemische Veränderung hervorrufen kann, welche nicht allein von der Stromintensität abhängt, sondern entweder durch den Werth der Potentialfunction in dem betreffenden Punkte bestimmt oder durch die Wanderung der Ionen, resp. durch das Zusammentreffen derselben verursacht wird.

Leider war es mir bis jetzt nicht möglich, zur Ausführung von genauen Messungen geeignete Platten herzustellen, da nicht nur eine sehr grosse Sorgfalt in der Zubereitung der Platten erforderlich ist, sondern auch einige unvermeidliche Uebelstände, wie das stärkere Austrocknen der Platten an den Rändern und an der freien Oberfläche, sowie die chemische Einwirkung der Luft auf die Zersetzungsproducte an der Oberfläche, sehr störend einwirken.

So viel ich bis jetzt ermitteln konnte, stimmen die isochromatischen Curven in den electrolytischen Platten weder mit den Potentiallinien, noch mit den Curven gleicher Intensität der Strömung überein. Vielmehr sind sie in weit grösserer Entfernung von den Electrodendrähten, als es bei den Curven gleichen Potentials und gleicher Stromstärke der Fall sein kann, merklich kreisförmig.

Deshalb wage ich nicht, eine Vermuthung über den Cha-

rakter der electrochemischen Ringe auszusprechen, sondern wende mich zum Schluss Experimenten zu, welche denen des Hrn. Guébhard entsprechen.

Zunächst seien nur die drahtförmigen Electroden mit der Batterie verbunden, während die Metallplatte ohne directe Verbindung mit derselben bleibt. Dann entstehen in der Gypsplatte dieselben Ringerscheinungen, welche wir erhielten, als nur drahtförmige Electroden angewendet wurden, und die Farbenringe auf der Metallplatte stimmen in der Form mit denen des Electrolyten überein, soweit man die letzteren deutlich sehen kann.

In gleicher Weise zeigt sich ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen dem electrochemischen Vorgang in der Gypsplatte und den Ringen auf der Metallplatte, wenn die drahtförmigen Electroden mit dem einen, die Metallplatte mit dem anderen Pole der Batterie verbunden wird.

Die Ringe der Metallplatte sowohl wie diejenigen des Electrolyten sind augenscheinlich von derselben chemischen und physikalischen Beschaffenheit, wie es der Fall sein würde, wenn jeder Electrodendraht für sich mit einem Batteriepole und der ihr gegenüberliegende Theil der Metallplatte mit dem entgegengesetzten Pole verbunden wäre.

Die Form der isochromatischen Curven lässt sich aber weder mit der Auffassung des Hrn. Guébhard, noch mit der Theorie des Hrn. Voigt in Einklang bringen, da die Farbenringe noch in erheblicher Entfernung von den Drähten kreisförmig sind und nur in geringerer Entfernung von der Umgrenzung der Platte mit den Aequipotentiallinien in einer ebenen Platte Uebereinstimmung zeigen.

Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen mit den verschiedensten Platten und Drähten ausgeführt und die Entfernung der Drähte voneinander variirt — immer war der Zusammenhang zwischen den Ringen auf der Metallplatte und denen des Electrolyten evident. Deshalb glaube ich schliessen zu dürfen, dass der electrochemische Vorgang an der Metallplatte nicht so einfach ist, wie es allgemein angenommen wurde. Man kann nicht ohne weiteres die Menge des Niederschlags auf der Metallplatte der In-

tensität des in dieselbe eindringenden Stroms proportional setzen, ohne auf die Zersetzungen innerhalb des Electrolyten Rücksicht zu nehmen — selbst dann nicht, wenn der Niederschlag homogen ist, wie bei Anwendung von Bleisalzen.

Dass man praktisch mit genügender Annäherung die Dicke der niedergeschlagenen Schicht aus der Intensität der Strömung berechnen kann, wenn man Flüssigkeiten betrachtet, in denen Ausscheidungen nicht einen bestimmten Ort behaupten können, soll nicht geleugnet werden. Aber dann würde es sich empfehlen, um die Strömung innerhalb des Electrolyten nicht ganz aus den Augen zu verlieren, eine andere annähernde Berechnung der Stromstärke eintreten zu lassen, als die von Hrn. Voigt gegebene.

Befinden sich in einer electrolytischen Platte nur drahtförmige Electroden, welche zu den Grundflächen senkrecht stehen und die Platte ganz durchsetzen, so wird das Potential auf der Oberfläche jeder Electrode als constant betrachtet werden dürfen und die Potentialvertheilung in dem Electrolyten wird durch den bekannten Kirchhoff'schen Ausdruck gegeben.

Legt man nun eine dünne Metallplatte unter den Electrolyten (nachdem man die untere Endfläche der Drähte mit einer isolirenden Schicht überzogen hat), so ändert sich die Potentialvertheilung sowohl in dem Electrolyten als auch in den Drähten, und wenn vorher eine Strömung stattfand, so wird die Gesammtmenge des Stromes vermehrt, indem eine neue Strömung eintritt, die die Metallplatte als Weg benutzt.

Um diese Strömung zu berechnen, glaube ich mit genügender Annäherung an die wirklichen Verhältnisse die Potentialbelegung, welche auf der Berührungsfläche zwischen der Metallplatte und dem Electrolyten erzeugt wird, proportional der ursprünglich in dem Electrolyten vorhandenen Potentialvertheilung setzen zu können. Der Werth der Potentialfunction an der Berührungsfläche wäre dann proportional einer Function der Coordinaten, welche der Differentialgleichung für die Stromvertheilung in einer ebenen Platte genügt, proportional dem Leitungsvermögen der Metallplatte und umgekehrt proportional dem Leitungsvermögen des Elec-

trolyten, und sie würde überdies bestimmt durch die Gesammtintensität des in der electrolytischen Platte circulirenden Stromes und durch eine Constante, welche von der Dicke der electrolytischen Schicht und von der Dicke der Metallplatte abhängt. Von dieser Constanten lässt sich noch sagen, dass sie continuirlich wachsend sich einem Grenzwerth nähern muss, sowohl wenn die electrolytische Schicht, als auch wenn die Metallplatte an Dicke zunimmt.

Wird die Zulässigkeit der obigen Aufstellungen zugestanden, so steht der einfachen analytischen Berechnung der Strömung nichts im Wege, wenn man noch die jedenfalls zulässige Annahme macht, dass die Potentialfunction an der freien Grundfläche der Metallscheibe eine Constante ist, falls die Scheibe mit einem Batteriepole verbunden wird.

Freilich werden meine Beobachtungen, um noch einmal auf dieselben zurückzukommen, weder durch diese noch durch irgend eine andere Berechnung erklärt, wenn man nicht die electrochemischen Erscheinungen als durch eine Potentialvertheilung bedingt betrachten kann, wie es Hr. Guébhard thut. So wenig vereinbar mit unseren bisherigen Anschauungen über die Electrolyse diese Auffassung ist — ich würde sie zu adoptiren gezwungen sein, wenn ich mehr als einen Zusammenhang zwischen den Ringen im Electrolyten und auf der Metallplatte gefunden hätte. Da aber die Ringe nicht mit Potentialcurven übereinstimmen, so ist der Zusammenhang zwischen denselben durch weitere Experimentaluntersuchungen aufzuklären, und es ist vorläufig nicht nothwendig, von Grund aus die gebräuchliche Vorstellung über die Electrolyse umzugestalten.

Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass nicht allein Kupfervitriol, sondern auch jeder andere Electrolyt das Wesentliche der beschriebenen Erscheinungen zeigt, und dass der Gyps an der Stromleitung keinen merklichen Antheil hat.

## V. *Das electrische Leitungsvermögen von Verbindungen aus Schwefel und Kalium in Lösung von Natriummonosulfid und Borsäure;* von *Otto Bock.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 5.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch habe ich im physikalischen Laboratorium der Universität Würzburg die wässerigen Lösungen obengenannter Kalium- und Natriumverbindungen auf ihr electrisches Leitungsvermögen beobachtet, da über diese Körper Näheres nicht bekannt ist. Es war zu erwarten, dass diese chemisch schwach charakterisirten Verbindungen besondere Eigenthümlichkeiten zeigen würden.

Die Beobachtung des Leitungsvermögens geschah nach F. Kohlrausch unter Anwendung von Wechselströmen mittelst der Brückenmethode und des Telephons. Das verschliessbare Widerstandsgefäss hatte die in Wied. Ann. 6. Taf. 1, Fig. 2. 1879 angegebene Form und eine Widerstandscapacität $\gamma = 0{,}001\,206$. Zur Herstellung der Lösungen wurde von Trommsdorf in Erfurt reinstes Aetzkali bezogen, das bei Zuleitung von Schwefelwasserstoff nur einen ganz geringen schwarzen Niederschlag ergab.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von Aetzkali wurde genau halbirt und die eine Hälfte davon vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch das Kaliumthiohydrat entstand. Der verwendete Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefeleisen und Schwefelsäure hergestellt und vor seinem Eintritt in die Aetzkalilösung gewaschen. Die früher abgesonderte Hälfte der Aetzkalilösung wurde nun der neuentstandenen Kaliumthiohydratlösung hinzugefügt, sodass man eine Mischung erhielt, in welcher bei je einem Molecül Aetzkali sich je ein Molecül Kaliumthiohydrat befand, welche Mischung nach chemischen Begriffen Kaliumsulfid ergibt. Diese neue Lösung wurde durch mehrfache quantitative Analyse auf ihren Kaliumgehalt geprüft. Durch vorsichtiges Eindampfen stellte ich aus einem Theile dieser Lösung eine

concentrirtere und durch entsprechenden Wasserzusatz mehrere verdünntere Lösungen her. Aus den Kaliumsulfidlösungen ergaben sich später durch Sättigung derselben mit Schwefelwasserstoff solche von Kaliumthiohydrat und durch entsprechendes Mischen von Aetzkali-, Kaliumsulfid- und Kaliumthiohydratlösungen, solche von zwei anderen Gemengen, von denen das eine aus drei Theilen Aetzkali und einem Theil Kaliumthiohydrat, das andere aus einem Theil Aetzkali und drei Theilen Kaliumthiohydrat bestand. Letzteres Verhältniss wurde zwar nicht genau erreicht, die Abweichung davon ist aber genau bekannt gewesen und in Berechnung gezogen worden. Die meisten dieser Lösungen wurden zur Controle auf ihren Kaliumgehalt analysirt.

Das zur Beobachtung gelangte Natriummonosulfid wurde von Merk in Darmstadt bezogen. Die Krystalle, aus welchen dasselbe bestand, waren schwach hellbraun gefärbt und ergaben beim Auflösen eine gelbe Flüssigkeit mit einem ziemlich starken Bodensatze (Kohle?). Es wurden aus diesen Krystallen, ohne Berücksichtigung des Krystallwassers, Lösungen von 30 Proc. und 50 Proc. und eine concentrirte Lösung hergestellt, die nach Beseitigung des Bodensatzes auf ihren Natriumgehalt analysirt wurden. Die Analysen ergaben, dass die Lösungen ungefähr 9,6, 16,1 und 18,2 Proc. reines Natriummonosulfid enthalten mussten. Dies lässt mit grosser Gewissheit darauf schliessen, dass die Krystalle neun Molecüle Krystallwasser enthielten, mit welcher Menge Krystallwasser Schwefelnatrium in Quadratoctaëdern vorkommt. Aus der 16,1 procentigen Lösung wurden noch einige verdünntere Lösungen hergestellt und sämmtlich analysirt.

Alle Procente bedeuten Gewichtsprocente. Die electrochemischen Moleculargewichte wurden nach der Formel:

$$A = \frac{a + b}{a/56{,}14 + b/72{,}21}$$

berechnet, in welcher $a$ das Gewicht des vorkommenden Aetzkali, $b$ das des Kaliumthiohydrates bedeutet. Die Aequivalentgewichte sind dem Handbuch von Gmelin-Kraut entnommen. Das specifische Gewicht wurde theils mit einem Pyknometer, theils mit einer Mohr'schen Wage bestimmt.

Die Molecülzahlen wurden, wie bei F. Kohlrausch[1]) aus der Formel $m = 1000 . p . s/A$ erhalten, worin $p$ den durch 100 dividirten Procentgehalt, $s$ das specifische Gewicht bei 18° C. und $A$ das electrochemische Moleculargewicht der betreffenden Lösung vorstellen.

### Beobachtungen des Leitungsvermögens.

Von sämmtlichen zur Untersuchung gelangten Lösungen wurde das Leitungsvermögen bei mindestens drei Temperaturen, die in der Nähe von 10°, 18° und 26° C liegen, bestimmt, indem ich die Capacität je des Widerstandsgefässes dividirte durch den mit allen nöthigen Correctionen versehenen Widerstand $w_t$ der eingeschalteten Flüssigkeitssäule von der Temperatur $t^0$ C.

| Gew.-Procente | Mol.-Zahlen 1000 m | Spec. Gewicht | | Leitungsvermögen $k . 10^8$ | | | | $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Beob. | bei 18° | Beobachtungen | | | bei 18° | |
| **3KOH + KSH ($A$ = 60,19).** | | | | | | | | |
| 3,61 | 614 | 1,0275 8° | 1,0255 | 707 7,57° | 889 18,77° | 1008 25,90° | 877 | 0,0190 |
| 7,21 | 1262 | 1,0551 8° | 1,0529 | 1355 7,60° | 1635 17,05° | 1890 25,15° | 1665 | 0,0189 |
| 16,49 | 3080 | 1,1272 8,7° | 1,1243 | 3038 13,30° | 3358 18,20° | 3684 23,65° | 3338 | 0,0191 |
| 28,85 | 5868 | 1,2280 8,5° | 1,2242 | 3708 8,71° | 4527 18,13° | 5090 24,34° | 4512 | 0,0201 |
| 36,06 | 7690 | 1,2866 11,8° | 1,2835 | 3907 10,70° | 4556 17,65° | 5386 26,00° | 4602 | 0,0210 |
| 43,41 | 9729 | 1,3534 10,3° | 1,3489 | 3390 9,21° | 4357 19,01° | 5146 27,32° | 4259 | 0,0223 |
| 54,78 | 13270 | 1,4600 15° | 1,4581 | 2008 7,60° | 2856 17,80° | 3801 27,78° | 2875 | 0,0330 |
| **KOH + KSH = $K_2S(+H_2O)$.** | | | | | | | | |
| 3,78 | 605 | 1,0277 12° | 1,0265 | 691 11,44° | 793 18,27° | 868 23,19° | 790 | 0,0193 |
| 5,79 | 941 | 1,0408 16,5° | 1,0405 | 1095 13,34° | 1198 17,90° | 1404 26,34° | 1200 | 0,0191 |
| 11,55 | 1948 | 1,0831 17,2° | 1,0829 | 2005 13,32° | 2188 18,11° | 2514 25,54° | 2190 | 0,0189 |

1) Wied. Ann. 6. p. 1. 1879.

| Gew.-Procente | Mol.-Zahlen 1000 m | Spec. Gewicht Beob. | Spec. Gewicht bei 18° | Leitungsvermögen $k \cdot 10^8$ Beobachtungen | | | Leitungsvermögen $k \cdot 10^8$ bei 18° | $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **KOH + KSH = $K_2S$ (+$H_2O$). (Fortsetzung.)** | | | | | | | | |
| 17,52 | 3081 | 1,1295 15,7° | 1,1285 | 2794 12,64° | 3125 18,40° | 3567 25,55° | 3116 | 0,0189 |
| 23,22 | 4247 | 1,1737 17,2° | 1,1738 | 3342 12,07° | 3782 18,44° | 4309 25,74° | 3757 | 0,0192 |
| 28,67 | 5444 | 1,2197 15,3° | 1,2186 | 3669 12,04° | 4110 17,96° | 4630 24,32° | 4113 | 0,0201 |
| 34,86 | 6889 | 1,2681 16,4° | 1,2672 | 3811 13,34° | 4308 18,43° | 4947 25,82° | 4264 | 0,0204 |
| 44,80 | 9319 | 1,3509 15,4° | 1,3501 | 3288 11,34° | 3849 18,07° | 4485 25,29° | 3837 | 0,0236 |
| 54,98 | 12504 | 1,4572 20° | 1,4596 | 1913 11,04° | 2443 18,43° | 3046 26,12° | 2411 | 0,0324 |
| **KOH + 3KSH ($A$ = 68,44).** | | | | | | | | |
| 3,34 | 498 | 1,0206 8° | 1,0187 | 439 12,55° | 481 18,10° | 554 25,40° | 480 | 0,0208 |
| 6,69 | 1016 | 1,0415 10° | 1,0398 | 736 7,57° | 921 17,69° | 1080 26,32° | 927 | 0,0201 |
| 14,69 | 2337 | 1,0912 10,2° | 1,0890 | 1629 9,87° | 1932 18,46° | 2206 25,77° | 1920 | 0,0195 |
| 29,36 | 5071 | 1,1855 10° | 1,1823 | 2869 10,20° | 3321 17,65° | 3824 25,87° | 3343 | 0,0183 |
| 36,92 | 6654 | 1,2368 9,8° | 1,2335 | 3152 9,06° | 3805 18,85° | 4365 26,74° | 3756 | 0,0189 |
| 44,80 | 8314 | 1,2888 9,3° | 1,2844 | 3291 9,85° | 3903 18,41° | 4329 24,05° | 3880 | 0,0196 |
| 52,23 | 10235 | 1,3469 8° | 1,3413 | 3013 9,01° | 3652 18,02° | 4171 24,81° | 3660 | 0,0209 |
| **KSH.** | | | | | | | | |
| 4,09 | 579 | 1,0247 10,5° | 1,0232 | 432 11,26° | 501 17,95° | 572 24,45° | 501 | 0,0219 |
| 7,86 | 1138 | 1,0479 8° | 1,0456 | 798 8,96° | 974 18,15° | 1144 26,46° | 971 | 0,0207 |
| 15,08 | 2274 | 1,0917 8° | 1,0889 | 1536 10,32° | 1803 18,10° | 2027 24,62° | 1802 | 0,0191 |
| 33,43 | 5780 | 1,2164 8° | 1,2124 | 3081 11,02° | 3549 18,80° | 3943 25,11° | 3504 | 0,0178 |
| 39,22 | 6748 | 1,2470 8° | 1,2428 | 3262 10,94° | 3723 18,04° | 4170 24,79° | 3722 | 0,0178 |
| 51,22 | 9381 | 1,3280 8° | 1,3226 | 3305 11,64° | 3747 18,15° | 4301 26,00° | 3741 | 0,0189 |

| Gew.-Procente | Mol.-Zahlen 1000 m | Spec. Gewicht Beob. | Spec. Gewicht bei 18° | Leitungsvermögen $k \cdot 10^8$ Beobachtungen | | | Leitungsvermögen $k \cdot 10^8$ bei 18° | $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| | | | $Na_2S$. | | | | | |
| 2,02 | 529 | 1,0220 13° | 1,0212 | 507 12,42° | 574 18,15° | 619 21,94° | 572 | 0,0206 |
| 5,03 | 1359 | 1,0565 13° | 1,0557 | 1078 11,82° | 1228 17,79° | 1425 25,29° | 1235 | 0,0213 |
| 9,62 | 2735 | 1,1110 15° | 1,1102 | 1684 13,02° | 1874 17,70° | 2182 25,01° | 1885 | 0,0226 |
| 14,02 | 4161 | 1,1595 14° | 1,1583 | 1843 11,14° | 2208 18,12° | 2552 24,44° | 2205 | 0,0247 |
| 16,12 | 4871 | 1,1810 18° | 1,1810 | 1884 12,40° | 2186 18,00° | 2584 24,67° | 2190 | 0,0268 |
| 18,15 | 5644 | 1,2150 19° | 1,2158 | 1818 13,89° | 2053 18,10° | 2460 25,14° | 2041 | 0,0295 |

Wie aus beiliegender Figurentafel, in welche ich die von F. Kohlrausch[1]) gegebenen Curven für Aetzkali und Aetznatron zur leichteren Vergleichung aufgenommen habe, ersichtlich ist, weisen die nach diesen Beobachtungen gezeichneten Curven des Leitungsvermögens für die Schwefelverbindungen keine wesentlichen Verschiedenheiten von den Curven der schon früher bekannten Kalium- und Natriumverbindungen auf.

Sofort erkennbar ist: Bei zunehmendem Zusatz von Schwefelwasserstoff zu Aetzkalilösungen nimmt die Leitungsfähigkeit derselben ab. Ebenso zeigt Natriummonosulfid ein geringeres Leitungsvermögen als Aetznatron.

In der neunten Spalte obiger Tabelle befinden sich die Temperaturcoëfficienten ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°. Auch diese Beobachtungen, in Curven dargestellt, zeigen keine auffallenden Eigenthümlichkeiten.

Die Maxima des Leitungsvermögens finden sich bei folgenden Lösungen:

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. 1. 1879. Unsere Curven sind in zwei Drittel der Grösse wie l. c. ausgeführt.

| Substanz | KOH (F. Kohlr.) | 3KOH + KSH | KOH + KSH | KOH + 3KSH | KSH | NaOH (F. Kohlr.) | $\frac{1}{2}Na_2S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewichtsproc. | 28,1 | 34,3 | 34,9 | 43,7 | 45,6 | 15,2 | 14,9 |
| Spec. Gewicht | 1,274 | 1,267 | 1,268 | 1,280 | 1,290 | 1,172 | 1,169 |
| Mol.-Zahl 1000 m | 6400 | 7220 | 6890 | 8240 | 8140 | 4500 | 4440 |
| Leitungsvermög. $K \cdot 10^8$ | 5095 | 4619 | 4267 | 3885 | 3821 | 3276 | 2220 |
| Temp.-Coëff. | 0,0218 | 0,0208 | 0,0204 | 0,0195 | 0,0182 | 0,0247 | 0,0254 |

Aus dieser Zusammenstellung geht jedenfalls hervor, dass bei zunehmender Sättigung der Aetzkalilösungen mit Schwefelwasserstoff das Maximum des Leitungsvermögens im allgemeinen sich nach der Richtung der grösseren Gehalte verschiebt. Aetznatron und Schwefelnatrium haben ihr Maximum fast bei derselben Lösung.

### Verdünnte Lösungen.

Aus der Formel $k_{18} = \lambda m - \lambda' m^2$, in der für $m$ die kleinsten beobachteten Molecülzahlen eingesetzt wurden, habe ich die Werthe für $\lambda$ und $\lambda'$ gesucht. Es ergaben sich für das moleculare Leitungsvermögen $\lambda$ und für $\lambda'$ folgende Zahlen:

| Substanz | KOH (F. Kohlr.) | 3KOH + KSH | KOH+KSH $= \frac{1}{2}K_2S$ | KOH + 3KSH | KSH | NaOH (F. Kohlr.) | $\frac{1}{2}Na_2S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mol. Leitungsvermög. $\lambda \cdot 10^8$ | 1991 | 1535 | 1355 | 1012 | 886 | 1782 | 1200 |
| $\lambda' \cdot 10^8$ | 270 | 172 | 96 | 92 | 26 | 294 | 230 |
| Temp. - Coëff. bei äusserster Verdünnung | 0,0190 | 0,0190 | 0,0193 | 0,0211 | 0,0232 | 0,0190 | 0,0200 |

Die Zahlen der letzten Reihe wurden graphisch gefunden.

Die für mässige Verdünnung geltenden molecularen Leitungsvermögen $\lambda$ von Aetzkali, Kaliummonosulfid und Kaliumthiohydrat stehen sehr nahe in dem Verhältniss $1 : \frac{3}{4} : (\frac{3}{4})^2$. Ebenso verhalten sich die entsprechenden Leitungsvermögen der Mischungen mit den electrochemischen Moleculargewichten 60,19 und 68,44 wie $1 : \frac{3}{4}$. Dasselbe Verhältniss besteht endlich noch zwischen den molecularen Leitungsvermögen von Aetznatron und Natriummonosulfid.

Betrachtet man die untersuchten Verbindungen nur in Bezug auf ihren Gehalt an Kalium- oder Natriummolecülen und Schwefelmolecülen, so ergibt sich Folgendes:

| | KOH | $\frac{1}{2}K_2S$ | KSH | 3 KOH + KSH | KOH + 3 KSH | NaOH | $\frac{1}{2}Na_2S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Electrochemische Molecüle K oder Na | 1 (K) | 1 (K) | 1 (K) | 1 (K) | 1 (K) | 1 (Na) | 1 (Na) |
| Electrochem. Schwefelmolecüle | — | $1\left(\frac{S}{2}\right)$ | $2\left(\frac{S}{2}\right)$ | $\frac{1}{2}\left(\frac{S}{2}\right)$ | $\frac{1}{3}\left(\frac{S}{2}\right)$ | — | $1\left(\frac{S}{2}\right)$ |
| Moleculare Leitungsvermögen $\lambda . 10^7$ | 199 | 136 | 89 | 154 | 101 | 178 | 120 |
| Verhältnisszahlen der molecularen Leitungsvermögen | 1 | $\frac{2}{3}$ | $(\frac{2}{3})^2$ | 1 | $\frac{2}{3}$ | 1 | $\frac{2}{3}$ |

Es scheint danach durch jeden weiteren Zusatz von einem electrochemischen Schwefelmolecül $(S/2)$ zu einem electrochemischen Kalium- oder Natriummolecül sich das moleculare Leitungsvermögen um ein Drittel des vorausgehenden Werthes zu vermindern.

Von Interesse müsste in dieser Hinsicht eine Beobachtung des Leitungsvermögens der wässerigen Lösungen der Polysulfide von Kalium und Natrium sein. Nach dem zuletzt erwähnten müssten die Pentasulfide $\frac{1}{2}K_2S_5$ und $\frac{1}{2}Na_2S_5$ die niedrigsten Leitungsvermögen besitzen.

Dass das Leitungsvermögen mit wachsendem Schwefelgehalt immer geringer wird, wurde bestätigt durch Kaliumsulfid, welches einen bedeutenden Ueberschuss an Schwefel besass und in einer verdünnteren Lösung ein fast dreimal geringeres Leitungsvermögen als eine gleichprocentige Monosulfidlösung hatte. Auch das Maximum dieser Verbindung schien nur etwas mehr als die Hälfte von dem des Kaliummonosulfids zu betragen.

Nach der Hypothese, dass KOH in die Ionen K und OH zerfällt, müsste man wohl auch eine Zerlegung von KSH durch den Strom in K und SH annehmen. Da nun nach F. Kohlrausch die Beweglichkeit des Kaliums ebenso wie hier abgeleitet $= 48 . 10^{-7}$ ist, so müsste die von SH $= 41 . 10^{-7}$ sein.

Borsäure.

Zur Untersuchung des Leitungsvermögens der Orthoborsäure $H_3BO_3$ benutzte ich ein Gefäss von der Form Fig. 3 Wied. Ann. 6. Taf. 1, 1879 dessen Capacität mittelst Maximal-Essigsäurelösung ermittelt und $\gamma = 0{,}000\,017\,0$ gefunden wurde. Nach sechsmaligem Umkrystallisiren der eine Spur Borax enthaltenden Säure konnte ich zuletzt im Spectrum die Natriumlinien kaum noch wahrnehmen. Die auskrystallisirte, reine Borsäure wurde bei einer Temperatur unter 100° C. getrocknet. Von dieser gereinigten Borsäure wurden folgende vier Lösungen untersucht:

| Gewichts-Procente | Mol. Zahlen 1000 m | Spec. Gewicht | Leitungsvermögen $10^8 . k_{18}$ | Temperaturcoëfficient |
|---|---|---|---|---|
| 0,776 | 377 | 1,0029 | 0,0483 | 0,0231 |
| 1,92 | 936 | 1,0073 | 0,1322 | 0,0143 |
| 2,88 | 1410 | 1,0109 | 0,2246 | 0,0119 |
| 3,612 | 1772 | 1,0131 | 0,3217 | 0,0075 |

Das benutzte destillirte Wasser besass bei 20° C. ein Leitungsvermögen $k . 10^8 = 0{,}028$. Jedenfalls ist aus obiger Mittheilung ersichtlich, dass Borsäure zu den schlechtest leitenden Körpern zählt. Die Spur von Natrium in der käuflichen „reinen" Säure hatte dieselbe dreimal besser leitend gemacht.

Phys. Laborat. d. Univ. Würzburg, im Nov. 1886.

## VI. *Zur Theorie der Wheatstone'schen Brücke;* *von H. Weber.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 6—10.)

Die eigenthümliche Leiterverzweigung, welche den Namen Wheatstone'sche Brücke führt, pflegt gewöhnlich, wenn sie zu Widerstandsvergleichungen benutzt wird, in zwei Anordnungen zur Anwendung zu kommen, welche zwar einander correspondirend, aber doch nicht identisch sind. Stellt man, wie üblich, die Verzweigung durch ein Parallelogramm

$ABCD$, Fig. 6, mit seinen Diagonalen $AC$ und $BD$ dar und bezeichnet der Einfachheit halber die in Betracht kommenden sechs Leiter durch die Zahlen 1 bis 6, so ist entweder das Galvanometer im Leiter 6, die electromotorische Kraft im Leiter 5 oder umgekehrt das Galvanometer im Leiter 5 und die electromotorische Kraft im Leiter 6 enthalten. Bezeichnet man mit $i$ die Stromintensität in dem das Galvanometer enthaltenden Leiter, durch $E$ die electromotorische Kraft und durch $w$ die Widerstände der einzelnen Leiter, während der diesen Grössen angehängte Index den Leiter anzeigt, auf welchen sich der Werth bezieht, und nimmt man ferner die Richtungen $AB$, $BC$, $AD$, $DC$, $CA$, $BD$ zu positiven Richtungen an, so gelten in den beiden oben erwähnten Fällen die Gleichungen:

$$(1) \qquad i_6 = \frac{w_3 w_4 - w_1 w_2}{N} E_5 \qquad i_5 = \frac{w_2 w_4 - w_1 w_3}{N} E_6,$$

wo: $N = (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) w_5 w_6 + (w_1 + w_2)(w_3 + w_4) w_6$
$+ (w_1 + w_4)(w_2 + w_3) w_5 + w_1 w_2 (w_3 + w_4) + w_3 w_4 (w_1 + w_2)$ ist.

Solche correspondirende Leiter sind aber nicht blos die Leiter 5 und 6, sondern ebenso die Leiter 1 und 3 und ebenso die Leiter 2 und 4. Man erhält, wenn das Galvanometer und die electromotorische Kraft in 1 und 3 oder in 3 und 1 enthalten sind, die Gleichungen:

$$i_1 = \frac{w_2 w_4 - w_5 w_6}{N} \cdot E_3 \qquad i_3 = \frac{w_2 w_4 - w_5 w_6}{N} E_1 .$$

Desgleichen ergibt sich, wenn das Galvanometer und die electromotorische Kraft in 2 und 4 oder umgekehrt enthalten sind:

$$i_2 = \frac{w_1 w_3 - w_5 w_6}{N} E_4 \qquad i_4 = \frac{w_1 w_3 - w_5 w_6}{N} E_2 .$$

Man kann hiernach die Wheatstone'sche Leiterverzweigung auf sechs verschiedene Arten zur Widerstandsvergleichung benutzen. In dem Folgenden sollen jedoch nur die beiden erstgenannten Fälle berücksichtigt werden.

Wenn man die gewöhnliche Brücke in eine Brücke mit Gleitdraht (Kirchhoff'sche Form) übergehen lässt, so ergeben sich den obigen Betrachtungen gemäss zwei verschiedene Anordnungen. Die Brücke möge dabei die Ausführung

besitzen, in welcher sie von Matthiessen bei seinen Messungen benutzt wurde. Ist zunächst das Galvanometer $G$ im Leiter 6, die electromotorische Kraft $E$ im Leiter 5 enthalten, so machen wir die Leiter 3 und 4 zum Gleitdraht, den Punkt $D$ zum Gleitcontact. Die Brücke nimmt alsdann die in Fig. 7 dargestellte Form an, wo die Verzweigungspunkte, der Fig. 6 entsprechend, durch dieselben Buchstaben bezeichnet sind.

Der Apparat setzt sich zusammen aus einzelnen Kupferbarren, deren Widerstand vernachlässigt werden kann. Zwischen $M$ und $N$ ist der Gleitdraht z. B. aus Platiniridium oder Platinsilber ausgespannt, zwischen $M$ und $A$, $N$ und $C$ sind zwei gleiche sogenannte Ballastwiderstände $R_1$ und $R_2$ eingeschaltet, zwischen $A$ und $B$ befindet sich der Etalon $w$ und zwischen $B$ und $C$ der mit ihm zu vergleichende Widerstand $x$. Der Contact in dem Punkte $D$ werde durch Andrücken eines Stiftes aus demselben Metall, aus dem der Gleitdraht besteht, bewerkstelligt, und endlich sei $O$ die Verbindungsstelle zwischen diesem Stift und dem nach dem Galvanometer führenden Kupferdrahte. Bei dieser Einrichtung hat man drei Berührungsstellen heterogener Metalle, dabei $R_1$, $R_2$, $w$ und $x$ als aus Kupfer bestehend vorausgesetzt, nämlich in den Punkten $M$, $N$ und $O$. Haben diese Berührungsstellen dieselbe Temperatur, so sind sie ohne Einfluss auf die Messung. Haben sie aber verschiedene Temperatur, so entstehen Thermoströme, welche auf das Galvanometer einwirken und damit Fehler in den Messungsresultaten hervorrufen. Man prüft, ob ein Thermostrom vorhanden ist, dadurch, dass man den die electromotorische Kraft enthaltenden Zweig öffnet. Nimmt man an, dass die Stellen $M$ und $N$ gleiche Temperatur, nämlich diejenige der umgebenden Luft besitzen, und dass nur die Berührungsstelle $O$ infolge der Verschiebung der Contactstelle mit der Hand eine andere Temperatur besitzt, so kann man sich durch zwei Messungen, bei denen der electromotorischen Kraft entgegengesetzte Richtung ertheilt wird, von dem Einfluss des Thermostromes unabhängig machen. Sind $a$ und $b$ die Widerstände $AMD$ und $CND$, wenn die Brücke stromlos ist,

$a'$ und $b'$ die entsprechenden Grössen, nachdem die electromotorische Kraft die entgegengesetzte Richtung erhalten hat, so findet sich:

$$x = \frac{\frac{1}{2}(b+b')}{\frac{1}{2}(a+a')} w .$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Temperatur in $O$ während der Messung constant bleibe, was aber bei Verschiebung der Contactstelle mit der Hand im allgemeinen nicht vorausgesetzt werden darf.

Von der Temperatur in $O$ wird man aber gänzlich unabhängig, wenn man sich der zweiten Anordnung bedient, welche aus der ersten hervorgeht, wenn man Elemente und Galvanometer mit einander vertauscht. Alsdann befindet sich Fig. 8 die electromotorische Kraft und der Berührungspunkt $O$ in der Brücke $BD$ und folglich bleiben Temperaturveränderungen in $O$ ohne Einfluss.

Ein weiterer Vortheil dieser Anordnung vor der vorher betrachteten besteht darin, dass, wenn die Widerstände $w$ und $x$ nahezu gleich sind, von $D$ aus zwei nahezu gleich starke Ströme in den Richtungen $DM$ und $DN$ verlaufen, wodurch die in $M$ und $N$ auftretende Peltier'sche Wirkung des Stromes keinen Einfluss auf die Messung ausüben kann.

Man macht dieser zweiten Anordnung den Vorwurf, dass der bei der Unterbrechung des Contactes in $D$ eventuell auftretende Lösungsfunke den Gleitdraht beschädigen könnte. Aber abgesehen davon, dass starke Ströme bei Widerstandsvergleichungen überhaupt zu vermeiden sind, kann man durch Anwendung eines besonderen Schlüssels den Lösungsfunken an der Stelle $D$ gänzlich vermeiden. Zugleich beseitigt man damit auch den störenden Einfluss, den Inductionen der Leiter unter einander und auf sich selbst ausüben können.

Der Schlüssel, dessen ich mich bediene, ist Fig. 9 dargestellt.[1]) Er besteht aus einem Hebel, der sich um eine horizontale Axe dreht. Die Feder $F$ ertheilt ihm eine

1) In der praktischen Ausführung ist der federnde Theil des Hebels, sowie die unter ihm befindliche Kupferfeder etwas länger als in der Zeichnung angegeben ist.

bestimmte Ruhestellung, bei welcher der Contact bei $U$ offen ist. Das eine Ende dieses Hebels wird durch eine nach oben gebogene starke Feder mit dem Druckknopf $T$ gebildet. Auf der unteren Seite des Druckknopfes ist ein kleiner abgerundeter Elfenbeincylinder befestigt, welcher zur Isolation dient. Wird der Hebel bei $T$ herabgedrückt, so dreht sich der Hebel zunächst um die Axe, bis der Contact bei $U$ hergestellt ist. Der Contact $U$ schliesst das galvanische Element. Bei weiteren Niederdrücken drückt der Elfenbeincylinder auf eine unter ihm befindliche Feder, nimmt dieselbe mit und stellt den Contact bei $S$ her. Hierdurch wird der Galvanometerzweig geschlossen. Die Feder, der Stift $S$ und die mit ihnen verbundenen Klemmen sind aus Kupfer hergestellt. Bei der rückgängigen Bewegung wird zuerst das Galvanometer geöffnet und sodann erst das Element ausgeschaltet. Fig. 10 stellt die ganze Anordnung dar, dabei ist zur Umkehrung des Stromes noch ein Commutator eingeschaltet. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf diese Anordnung.

### Ueber die günstigste Wahl der Widerstände.

Es sei der Leiter, dessen Widerstand $x$ bestimmt werden soll, gegeben, der Etalonwiderstand $w$, sowie alle übrigen in der Brücke vorkommenden Widerstände und ebenso die electromotorische Kraft seien frei wählbar, es handelt sich darum, diejenigen Widerstände und diejenige electromotorische Kraft ausfindig zu machen, für welche $x$ unter sonst gleichen Verhältnissen am genauesten gefunden wird.

Jede Widerstandsvergleichung besteht aus zwei Messungen, aus einer Längenmessung und einer Intensitätsmessung. Der Fall, wo durch Verschiebung des Contactpunktes $D$ die Intensität im Galvanometerzweig gleich Null gemacht wird, bildet lediglich einen Specialfall des allgemeineren. Man hat alsdann die Intensität Null zu beobachten. Bei beiden Messungen werden Fehler begangen, daher treten die günstigsten Verhältnisse dann ein, wenn man den wählbaren Grössen solche Werthe ertheilt, für welche jene Fehler den geringsten Einfluss auf das Resultat haben.

Um eine merkliche Erwärmung der Leiter durch den Strom auszuschliessen, soll der Strom durch den Schlüssel nur eine äusserst kurze Zeit geschlossen werden. Die Intensität in dem Galvanometerzweig wächst alsdann während einer kurzen Zeit $\tau$ von Null bis zu einem Maximumwerth und nimmt sodann wieder bis zu Null ab. Aus der zweiten Gleichung der Gl. (1) ergibt sich dann, wenn, Fig. 10, der Widerstand zwischen $AMD$ durch $a$, der Widerstand zwischen $CND$ durch $b$ bezeichnet wird:

$$\int_0^\tau i\,dt = \frac{ax - bw}{N} \int_0^\tau E\,dt.$$

Dabei ist, wenn jetzt $w_5$ durch $w_0$ und $w_6$ durch $W$ bezeichnet wird:

$$N = (a + b + w + x)\,W w_0 + (a + b)(w + x)\,W$$
$$+ (a + w)(b + x)\,w_0 + (a + b)\,wx + (w + x)\,ab.$$

Für den gesuchten Widerstand $x$ ergibt sich hieraus:

$$(2) \qquad x = \frac{A + B\int_0^\tau i\,dt}{C - D\int_0^\tau i\,dt}, \qquad \text{wobei:}$$

$$(3) \quad \begin{cases} A = bw \int_0^\tau E\,dt, \\ B = (a + b + w)\,W w_0 + (a+b)\,Ww + (a+w)\,bw_0 + ab\,w, \\ C = a \int_0^\tau E\,dt, \\ D = Ww_0 + (a + b)\,W + (a + w)\,w_0 + (a + b)\,w + ab \quad \text{ist.} \end{cases}$$

Durch den kurzen Schluss erhält die Nadel im Galvanometer einen Stoss. Da nach dem Stosse das Galvanometer ausgeschaltet und offen ist, so schwingt die Nadel unter dem alleinigen Einfluss des Erdmagnetismus und der Luftdämpfung weiter. Wir denken uns die erste Elongation $\varphi$ der Nadel nach dem Stosse gemessen und bestimmen aus ihr den Werth von $\int_0^\tau i\,dt$.

Ist $K$ das Trägheitsmoment der Nadel,

$\lambda_0$ das logarithmische Decrement der Luftdämpfung,

$t_0$ die Schwingungsdauer der Nadel bei offenem Galvanometer,

$f_{(0)}$ die Multiplicatorfunction, d. h. das Drehungsmoment, welches der durch das Galvanometer fliessende Strom von der Intensität eins auf die in der Ruhelage befindliche Nadel ausübt, so hat man:

$$\int_0^\tau i\,dt = K\frac{\sqrt{\pi^2+\lambda_0^2}}{t_0}\,e^{\frac{\lambda_0}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda_0}}\,\frac{\varphi}{f_{(0)}}.$$

Die Galvanometerfunction ist eine Function, welche lediglich von dem magnetischen Moment $m$ der Nadel, von dem Widerstand des Galvanometerdrahtes, von der Windungscurve und dem Multiplicatorquerschnitt abhängt. Nehmen wir an, dass die Zuleitungsdrähte von den Punkten $A$ und $C$, Fig. 10, bis zum Galvanometer einen verschwindend kleinen Widerstand haben, so kann man den Widerstand des Galvanometers dem Widerstand des ganzen Galvanometerzweiges $w_0$ gleich setzen. Es ist dann:

$$f_{(0)} = m\,.\,F(h,h')\sqrt{w_0},$$

wo $F(hh')$ eine Function bezeichnet, welche von der Höhe $h$ und der Breite $2h'$ des Galvanometerquerschnittes und ausserdem von der Windungscurve abhängt.[1]) Hiernach wird:

$$\int_0^\tau i\,dt = Q\,.\,\frac{\varphi}{\sqrt{w_0}}, \qquad \text{wo:} \tag{4}$$

$$Q = \frac{K}{m}\,\frac{\sqrt{\pi^2+\lambda_0^2}}{t_0}\,\frac{e^{\frac{\lambda_0}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda_0}}}{F(hh')}$$

eine Constante bezeichnet.

Ist ferner $l$ die Länge, $q$ der Querschnitt und $\varkappa$ der specifische Widerstand des Gleitdrahtes $MN$ und $\alpha$ die Länge $MD$, so ist:

$$a = R_1 + \frac{\alpha}{q}\varkappa, \qquad b = R_2 + \frac{l-\alpha}{q}\varkappa. \tag{5}$$

1) H. Weber, Pogg. Ann. **137.** p. 128. Gl. (7). 1869.

Führt man nun die Werthe (4) und (5) in die Gleichungen (2) und (3) ein, so sieht man, dass $x$ eine Function von $\alpha$ und $\varphi$ ist, und man erhält für den Fehler im Resultat, welcher durch den Beobachtungsfehler $\Delta\alpha$ hervorgerufen wird, wenn man zur Abkürzung:

$$\int_0^\tau i\,dt = J \qquad \text{setzt:}$$

$$\frac{\partial x}{\partial \alpha}\Delta\alpha = \frac{(C-DJ)\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha}+J\frac{\partial B}{\partial \alpha}\right)-(A+BJ)\left(\frac{\partial C}{\partial \alpha}-J\frac{\partial D}{\partial \alpha}\right)}{(C-JD)^2}\cdot\Delta\alpha.$$

In dem besonderen Fall, dass man dem Contact $D$ eine solche Lage $\alpha_0$ ertheilt, für welche der Galvanometerzweig stromlos ist, für welche also $J=0$ wird, erhält man für den Fehler im Resultat:

$$(6)\quad F_1 = \frac{\partial x}{\partial \alpha}\Delta\alpha = \frac{C\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right)_0 - A\left(\frac{\partial C}{\partial \alpha}\right)_0}{C^2}\cdot\Delta\alpha = \left[\frac{\partial\left(\frac{A}{C}\right)}{\partial \alpha}\right]_0\Delta\alpha.$$

Der Index 0 bedeutet hierbei, dass nach Ausführung der Differentiation $\alpha=\alpha_0$ zu setzen ist.

Ebenso erhält man für den Fehler im Resultat, wenn bei Beobachtung der Nadelablenkung $\varphi$ der Beobachtungsfehler $\Delta\varphi$ begangen wird:

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi}\Delta\varphi = \frac{(C-DJ)B\frac{\partial J}{\partial \varphi}+(A+BJ)D\frac{\partial J}{\partial \varphi}}{(C-DJ)^2}\Delta\varphi,$$

oder in dem besonderen Falle, wo der Contact $D$ die Lage $\alpha_0$ einnimmt:

$$(7)\qquad F_2 = \frac{\partial x}{\partial \varphi}\Delta\varphi = \left[\frac{AD+BC}{C^2}\right]_0\left(\frac{\partial J}{\partial \varphi}\right)_0\Delta\varphi.$$

Hierbei bedeutet der Index 0, dass in $A$, $B$, $C$, $D$ $\alpha=\alpha_0$ und in $\partial J/\partial\varphi$ nach Ausführung der Differentiation $\varphi=0$ zu setzen ist.

Man erhält folglich für den mittleren Fehler des Resultates, welcher durch die mittleren Beobachtungsfehler $\Delta\alpha$ und $\Delta\varphi$ hervorgerufen wird, wenn der Contactpunkt $D$ sich in der Lage $\alpha_0$ befindet:

$$F = \sqrt{\left[\frac{\partial\left(\frac{A}{C}\right)}{\partial\alpha}\right]_0^2 \Delta\alpha^2 + \left[\frac{AD+BC}{C^2}\right]_0^2 \left(\frac{\partial J}{\partial\varphi}\right)_0^2 \Delta\varphi^2}.$$

Um die günstigsten Verhältnisse für die Bestimmung des Widerstandes $x$ zu finden, hat man für $\Delta\alpha$ und $\Delta\varphi$ die erfahrungsmässig festzustellenden mittleren Beobachtungsfehler zu setzen und die wählbaren Grössen so zu bestimmen, dass $F$ ein Minimum wird. Es empfiehlt sich jedoch aus einem später zu erörternden Grunde, dem Etalonwiderstande $w$ von vornherein einen bestimmten Werth zu ertheilen, und zwar einen solchen, dass der Fehler des Resultates $F_1$, der von dem Beobachtungsfehler $\Delta\alpha$ herrührt, ein Minimum wird, den übrigen wählbaren Grössen aber solche Werthe zu geben, welche den Fehler des Resultates $F_2$, welcher dem Beobachtungsfehler $\Delta\varphi$ entspricht, zu einem Minimum machen.

Nach den Gleichungen (5) und (6) hat man:

$$F_1 = \left[\frac{\partial\left(\frac{A}{C}\right)}{\partial\alpha}\right]_0 \Delta\alpha = -\frac{R_1 + R_2 + \frac{l}{q}x}{\left(R_1 + \frac{\alpha_0}{q}x\right)^2} \frac{x}{q} w \Delta\alpha.$$

Hierin ist $\alpha_0$ eine Function von $w$. Man hat nämlich, da die Beobachtung an der Stelle $\alpha_0$ des Gleitdrahtes stattfindet, für welche der Galvanometerzweig stromlos ist:

$$\left(R_1 + \frac{\alpha_0}{q}x\right)x = \left(R_2 + \frac{l - \alpha_0}{q}x\right)w,$$

woraus:

$$\frac{\alpha_0}{q}x = \frac{\left(R_2 + \frac{l}{q}x\right)w - R_1 x}{w + x} \tag{8}$$

folgt. Demnach ist $w$ so zu bestimmen, dass:

$$\frac{(w+x)^2}{w},$$

ein Minimum wird, d. h. man findet:

$$w = x.$$

Aus Gl. (8) ergibt sich dann:

$$\frac{\alpha_0}{q}x = \frac{R_2 - R_1 + \frac{l}{q}x}{2},$$

oder für $R_1 = R_2$: $\alpha_0 = \frac{l}{2}$.

Wird hiernach der Etalonwiderstand $w$ dem Widerstand $x$ gleich gewählt, so wird der durch den Beobachtungsfehler $\Delta\alpha$ hervorgerufene Fehler des Resultates $F_1$ ein Minimum. Wählt man ferner auch die Ballastwiderstände $R_1$ und $R_2$ einander gleich und stellt sie aus derselben Drahtsorte her, so fällt der Contactpunkt $D$ in die Mitte des Gleitdrahtes, und zugleich wird die Messung gänzlich von der Temperaturerhöhung in dem Zweige $AMDNC$ unabhängig, welche durch den Stromschluss hervorgerufen wird, da alsdann die Zweige $DMA$ und $DNC$ von Strömen gleicher Intensität durchflossen werden. Es leuchtet ein, dass bei praktischer Ausführung der Bedingungen $w = x$ und $R_1 = R_2$ nur näherungsweise erfüllt zu sein brauchen.

Um den Fehler $F_2$ zu bestimmen, welcher aus dem Beobachtungsfehler $\Delta\varphi$ hervorgeht, führen wir zunächst aus Gl. (4) den Werth von:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \varphi}\right)_0 = \left[\frac{\partial\left(\int_0^\tau i\,dt\right)}{\partial \varphi}\right]_0 = \frac{Q}{\sqrt{w_0}}$$

in Gl. (7) ein und erhalten:

$$F_2 = \left[\frac{AD + BC}{C^2}\right]_0 \frac{Q}{\sqrt{w_0}}\,\Delta\varphi\,. \tag{9}$$

Setzt man $w = x$, $R_1 = R_2 = R$, $\alpha_0 = l/2$ und zur Abkürzung den Widerstand des Zweiges $AMDNC$, nämlich:

$$2R + \frac{l}{q}\,x = L, \tag{10}$$

so nehmen die Grössen $A$, $B$, $C$, $D$ nach Gl. (3) und Gl. (5) die Werthe an:

$$A = \tfrac{1}{2} L x \int_0^\tau E\,dt,$$

$$B = (L + x)\,W w_0 + L\,W x + \tfrac{1}{4} L^2 (w_0 + x) + \tfrac{1}{2} L w_0 x,$$

$$C = \tfrac{1}{2} L \int_0^\tau E\,dt,$$

$$D = W w_0 + L(W + x) + \tfrac{1}{2} L w_0 + w_0 x + \tfrac{1}{4} L^2,$$

und demnach wird:

$$(11)\quad \begin{cases} F_2 = \dfrac{2Q\Delta\varphi}{LV\overline{w_0}\int_0^\tau Edt}\{\tfrac{1}{4}L^2w_0 + \tfrac{1}{2}L^2x + LWw_0 + 2LWx \\ \qquad + Lw_0x + Lx^2 + 2Ww_0x + w_0x^2\}. \end{cases}$$

Hierin sind $L$, $W$, $w_0$, $\int_0^\tau Edt$ Grössen, über welche noch freie Verfügung zusteht, und man hat dieselben so zu wählen, dass $F_2$ ein Minimum wird. Was den Widerstand $W$ des Zweiges, in welchem die electromotorische Kraft enthalten ist, und die electromotorische Kraft $\int_0^\tau Edt$ anbetrifft, so übersieht man leicht, sofern sie voneinander unabhängig sind, dass der Fehler $F_2$ um so kleiner wird, je kleiner $W$ und je grösser $\int_0^\tau Edt$ genommen wird, da erstere Grösse nur im Zähler, letztere nur im Nenner des Ausdruckes von $F_2$ vorkommt. Andere Verhältnisse treten ein, wenn die beiden Grössen voneinander abhängen, derart, dass die Aenderung der einen Grösse eine Aenderung der anderen zur Folge hat. Ein solcher Fall tritt z. B. ein, wenn zur Widerstandsvergleichung $n$ gleiche Elemente zur Disposition stehen. Je nach der Combination dieser Elemente wird der Widerstand und die electromotorische Kraft wechseln. Es möge der Einfachheit halber angenommen werden, dass die Zuleitungsdrähte zu der Säule von den Punkten $B$ und $D$ einen solchen Querschnitt besitzen, dass ihr Widerstand vernachlässigt werden kann. Werden aus den $n$ gegebenen Elementen, von denen jedes die electromotorische Kraft $e$ und den Widerstand $r$ besitzt, $v$ Gruppen gebildet und diese hintereinander geschaltet, während jede Gruppe aus $v'$ neben einander geschalteten Elementen besteht, so ist die electromotorische Kraft der Säule:

$$E = ve, \qquad \text{und da:}$$

$$(12)\qquad n = vv'$$

ist, folgt für den Widerstand der Säule:

$$(13)\qquad W = \frac{r}{v'}v = \frac{r}{n}v^2.$$

Mithin hat man: $\quad E = e\sqrt{\frac{n}{r}}\cdot\sqrt{W}.$

Führt man diesen Werth in Gl. (11) ein, so erhält man eine Gleichung, aus welcher sich unter den angenommenen Verhältnissen der vortheilhafteste Werth von $W$ bestimmen lässt. Die Gleichungen (12) und (13) geben dann die zweckmässigste Zahl der Gruppen und die zweckmässigste Zahl der Elemente jeder Gruppe, in welche die Säule zu zerlegen ist.

Man hat hiernach:

$$F_2 = f(L,\ w_0,\ W).$$

Die Gleichungen:

$$\frac{\partial F_2}{\partial L} = 0,\quad \frac{\partial F_2}{\partial w_0} = 0,\quad \frac{\partial F_2}{\partial W} = 0$$

geben drei Gleichungen, aus denen sich die günstigsten Werthe von $L$, $w_0$ und $W$ ergeben. Bei Ausführung der angedeuteten Differentiationen erhält man die Gleichungen:

$$L = 2\sqrt{\frac{w_0 x (2W + x)}{w_0 + 2x}}, \tag{14}$$

$$w_0 = \frac{2Lx}{L + 2x}, \tag{15}$$

$$W = \tfrac{1}{2}(L + 2x). \tag{16}$$

Zu ganz entsprechenden Gleichungen gelangt man, wenn die Anordnung Fig. 7 vorausgesetzt wird. Bezeichnet man auch in diesem Falle den Widerstand des Galvanometerzweiges durch $w_0$, den Widerstand des die electromotorische Kraft enthaltenden Zweiges durch $W$, so ergeben sich die entsprechenden Gleichungen aus den obigen, indem man überall für $w_0$ $W$ und für $W$ $w_0$ setzt. Maxwell's Betrachtungen über die Wheatstone'sche Brücke[1]) beziehen sich auf den letzten Fall. Seine Formeln stehen mit den obigen in Uebereinstimmung.

Es mögen nun einige besondere Fälle betrachtet werden. 1. Es sei das Galvanometer mit seinem Widerstand $w_0$ und ebenso die electromotorische Kraft, z. B. ein Element, mit seinem Widerstand $W$ gegeben, alsdann bleibt nur noch übrig, den Widerstand $L$ des Zweiges $AMDNC$ gemäss der Gleichung (14) passend zu wählen. Man bestimmt zunächst durch einen Vorversuch den Widerstand $x$, wählt für die genauere Be-

1) Maxwell, Lehrbuch der Electricität etc. Deutsche Uebersetzung von Weinstein. Bd. 1. p. 497.

stimmung einen ihm möglichst nahe gleichen Etalonwiderstand $w$ zur Vergleichung aus und gibt den Gleichungen (10) und (14) entsprechend jedem der beiden Ballastwiderstände $R_1$ und $R_2$ möglichst nahe den Werth:

$$R = \sqrt{\frac{w_0 x(2W + x)}{w_0 + 2x}} - \tfrac{1}{2}\frac{l}{q}\varkappa.$$

Zur Uebersicht über die Grösse der Ballastwiderstände $R$ unter verschiedenen Verhältnissen diene folgende Tafel. Es ist dabei vorausgesetzt, dass der Gleitdraht aus einem 1 m langen Platinsilberdraht (2 Theile Platin, 1 Theil Silber) von 1 mm Durchmesser besteht, und dass seine Temperatur bei der Messung 20° C beträgt. Aus dem specifischen Widerstand der Legirung 2419 [C.-G.-S.] und dem Temperaturcoëfficienten bezogen auf 1° C. 0,00031 findet sich:

$$\frac{l}{q}\varkappa = 0{,}0308\,(1 + 0{,}00031 \cdot 20)\ \text{Ohm}$$
$$= 0{,}0310\ \text{Ohm}.$$

Es werde ferner ein grosses Bunsen'sches Element angewandt, dessen Widerstand zu:

$$W = 0{,}1\ \text{Ohm}$$

angenommen werden soll. Man findet dann für den günstigsten Werth, welcher jedem der Ballastwiderstände $R$ zu ertheilen ist, wenn $x$ und $w_0$ verschiedene Werthe besitzen.

| $x$ | $w_0 = 1$ | $w_0 = 10$ | $w_0 = 100$ |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,143 | 0,156 | 0,158 |
| 0,5 | 0,403 | 0,549 | 0,573 |
| 1 | 0,617 | 0,985 | 1,069 |
| 5 | 1,522 | 3,590 | 4,846 |
| 10 | 2,188 | 5,815 | 9,204 |
| 100 | 7,045 | 21,828 | 57,777 |
| 1000 | 22,342 | 70,526 | 218,225 |

Die Werthe von $x$, $w_0$ und $R$ sind hierbei in Ohm ausgedrückt.

2) Es sei das Galvanometer mit seinem Widerstande $w_0$ und eine Anzahl Elemente gegeben, welche auf verschiedene Weise in Gruppen geschaltet werden können, dann kann man über die Widerstände $L$ und $W$ frei verfügen. Aus Gleichung (14) und (16) ergeben sich als günstigste Werthe:

$$L = \frac{x\,(w_0 + \sqrt{w_0\,(9\,w_0 + 16\,x)})}{w_0 + 2\,x},$$

$$W = \tfrac{1}{4}\,\frac{x\,(3\,w_0 + 4\,x + \sqrt{w_0\,(9\,w_0 + 16\,x)})}{w_0 + 2\,x}.$$

Man hat die gegebenen Elemente so in Gruppen zu schalten, dass der Widerstand der Säule dem obigen Werthe $W$ gleich wird. Die Grössen $R$ und $W$ ergeben sich für einige Werthe von $x$ und $w_0$ unter den nämlichen Voraussetzungen wie vorher aus folgender Tabelle.

| $x$ | $w_0 = 1$ | | $w_0 = 10$ | | $w_0 = 100$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R$ | $W$ | $R$ | $W$ | $R$ | $W$ |
| 0,1 | 0,162 | 0,139 | 0,182 | 0,149 | 0,184 | 0,150 |
| 0,5 | 0,625 | 0,570 | 0,923 | 0,719 | 0,978 | 0,747 |
| 1 | 0,985 | 1,000 | 1,758 | 1,387 | 1,958 | 1,487 |
| 5 | 2,356 | 3,686 | 6,388 | 5,702 | 9,372 | 7,194 |
| 10 | 3,318 | 6,667 | 9,985 | 10,000 | 17,717 | 13,867 |
| 100 | 10,211 | 55,113 | 33,318 | 66,667 | 99,985 | 100,000 |
| 1000 | 31,850 | 515,933 | 102,254 | 551,135 | 333,31 | 666,667 |

3) Kann man über die Grössen $L$, $W$, $w_0$ frei disponiren, so hat man ihnen, wie aus den Gleichungen (14), (15), (16) hervorgeht, den Werth zu ertheilen:

$$L = 2\,x, \qquad W = x, \qquad w_0 = x,$$

wo wiederum $W$ den Widerstand bezeichnet, den man durch geeignete Gruppirung den gegebenen Elementen zu geben hat. Man findet dann:

| $x$ | $R$ | $W$ | $w_0$ |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,085 | 0,1 | 0,1 |
| 0,5 | 0,485 | 0,5 | 0,5 |
| 1 | 0,985 | 1 | 1 |
| 5 | 4,985 | 5 | 5 |
| 10 | 9,985 | 10 | 10 |
| 100 | 99,985 | 100 | 100 |
| 1000 | 999,985 | 1000 | 1000 |

woraus hervorgeht, dass wenigstens für grössere Widerstände $x$ die günstigsten Verhältnisse eintreten, wenn die Grössen $R\,W\,w_0$ gleich gross gewählt werden.

Hat man in dem einen oder anderen Falle den Grössen $w$, $R_1$, $R_2$, $W$, $w_0$ Werthe ertheilt, welche annähernd den

günstigsten Verhältnissen entsprechen, so findet sich $x$ aus der Gleichung:

$$\left(R_1 + \frac{\alpha_0}{q}\varkappa\right)x = \left(R_2 + \frac{l-\alpha_0}{q}\varkappa\right)w.$$

Es empfiehlt sich jedoch, die Messung von der eventuell unrichtigen Lage des Nullpunktes der Scala, auf welcher $\alpha_0$ gemessen wird, sowie von derjenigen des Index, an welchem die Lage des Contactpunktes $D$ bestimmt wird, frei zu machen, da im allgemeinen nicht vorausgesetzt werden darf, dass die Punkte $M$ und $D$ mit dem Nullpunkt und dem Index zusammenfallen. Man erreicht dies bekanntlich dadurch, dass man zwei Messungen ausführt, bei denen die Widerstände $x$ und $w$ vertauscht werden. Ist $\alpha_0'$ die Ablesung nach der Vertauschung, so gilt die Gleichung:

$$\left(R_1 + \frac{\alpha_0'}{q}\varkappa\right)w = \left(R_2 + \frac{l-\alpha_0'}{q}\varkappa\right)x.$$

Setzt man wie früher:

$$R_1 + R_2 + \frac{l}{q}\varkappa = L, \tag{17}$$

so lassen sich die beiden Gleichungen schreiben:

$$\left(R_1 + \frac{\alpha_0}{q}\varkappa\right)\frac{x}{w} = L - \left(R_1 + \frac{\alpha_0}{q}\varkappa\right),$$

$$\left(R_1 + \frac{\alpha_0'}{q}\varkappa\right)\frac{w}{x} = L - \left(R_1 + \frac{\alpha_0'}{q}\varkappa\right).$$

Addirt man auf beiden Seiten der ersten Gleichung $R_1 + (\alpha_0'/q)\varkappa$ und auf beiden Seiten der zweiten $R_1 + (\alpha_0/q)\varkappa$ und dividirt die erste Gleichung durch die zweite, so erhält man:

$$x = \frac{L + \frac{\alpha_0' - \alpha_0}{q}\varkappa}{L - \frac{\alpha_0' - \alpha_0}{q}\varkappa} \cdot w.$$

Der Werth von $L$ ist hierbei durch Gleichung (17) bestimmt, wenn der Widerstand des Gleitdrahtes $(l/q)\varkappa$ für die Temperatur, bei welcher gemessen wird, bekannt ist. Ist ferner der Gleitdraht graduirt, so ist der Werth von $(\alpha_0/q)\varkappa$ für jedes beobachtete $\alpha_0$ bekannt. Besitzen endlich $w$ und $x$ nahezu gleiche Werthe, so ist $((\alpha_0' - \alpha_0)/q)\varkappa$ eine kleine Grösse, und ein kleiner Fehler in der Bestimmung von $L$ hat nur einen geringen Einfluss auf das Resultat.

### Die Formeln von Oliver Heaviside.

Hr. Oliver Heaviside[1]) hat eine Untersuchung über die vortheilhaftesten Werthe angestellt, welche man dem Widerstand $L$ und dem Etalonwiderstand $w$ zu geben hat, wenn der Widerstand $W$ der Batterie und derjenige des Galvanometers $w_0$ gegeben sind. Es gelten diese Betrachtungen jedoch nur für den Fall, dass man lediglich auf den Beobachtungsfehler, der bei der Intensitätsmessung begangen wird, Rücksicht nimmt und eine absolute Genauigkeit bei der Längenmessung voraussetzt. In diesem Falle wird der Fehler im Resultat dargestellt durch Gl. (9):

$$F_2 = \left[\frac{AB + BC}{C^2}\right]_0 \frac{Q}{\sqrt{w_0}} \Delta\varphi .$$

Führt man für $A, B, C, D$ (Gl. 3) ihre Werthe ein, indem man wieder: $a + b = L$

oder da: $ax = bw$

$$(18) \qquad a = \frac{L}{w+x} w \qquad b = \frac{L}{w+x} x$$

setzt, so findet sich:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_2 = \dfrac{Q\Delta\varphi}{\sqrt{w_0}\int E dt} \dfrac{1}{L} \left\{ L^2 \left[ \dfrac{wx}{w+x} + \dfrac{(w_0+x)x}{w+x} \right] \right. \\ + L\left[ \dfrac{w+x}{w}(w_0+x)W + (w+x)(W+x) + 2w_0 x \right] \\ \left. + (w+x)\left[ \dfrac{Ww_0 x}{w} + (W+x)w_0 \right] \right\}. \end{array} \right.$$

Die Gleichungen:

$$\frac{\partial F_2}{\partial L} = 0 \qquad \frac{\partial F_2}{\partial w} = 0$$

führen zu den Gleichungen:

$$(20) \qquad L = (w+x)\sqrt{\frac{w_0(Ww + Wx + wx)}{wx(w + w_0 + x)}},$$

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{L^2 w_0 x}{(w+x)^2} + L\left[ \dfrac{w_0 + x}{w^2} Wx - (W+x) \right] \\ + \dfrac{Ww_0 x^2}{w^2} - (W+x)w_0 = 0. \end{array} \right.$$

1) Heaviside, Phil. Mag. (4) 45. p. 114. 1873.

Setzt man den Werth (20) in die Gleichung (21) ein, so lässt sich dieselbe auf die Form bringen:

$$\left\{\frac{Wx(w_0+x)}{w^2}-(W+x)\right\}\left\{(w+x)\sqrt{\frac{ww_0(w+w_0+x)(Ww+Wx+wx)}{x}}+ww_0(w+x)\right\}=0.$$

Der erste Factor gibt den Werth:

$$w=\sqrt{\frac{Wx(w_0+x)}{W+x}}. \tag{22}$$

Der Bau des zweitens Factors zeigt, dass es weiter keinen reellen und positiven Werth von $w$ gibt, welcher der Gleichung genügt. Um mit Hülfe dieses Werthes von $w$ denjenigen von $L$ zu finden, schreiben wir Gl. (20):

$$L=(w+x)\sqrt{\frac{w_0(W+x)}{x(w_0+x)}}\cdot\sqrt{\frac{w+\frac{Wx}{W+x}}{w+\frac{w^2}{w_0+x}}}.$$

Man sieht alsdann, wenn man den Werth von $w$ in diese Gleichung einführt, dass:

$$L=\sqrt{Ww_0}+\sqrt{w_0x\frac{W+x}{w_0+x}}$$

wird und sich nach Gl. (18) u. (22):

$$a=\sqrt{Ww_0},\qquad b=\sqrt{w_0x\frac{W+x}{w_0+x}},\qquad w=\sqrt{Wx\frac{w_0+x}{W+x}}$$

findet. Setzt man voraus, im Gegensatz wie dies hier geschehen, dass sich das Galvanometer in der Brücke $BED$, Fig. 8, befindet, und die electromotorische Kraft im Zweige $AGC$ eingeschaltet ist, und bezeichnet auch dann noch den Widerstand des Zweiges, welches das Galvanometer enthält, durch $w_0$, denjenigen, der die electromotorische Kraft enthält, durch $W$, so ergeben sich die diesem Falle entsprechenden Formeln, indem man in den obigen Gleichungen $w_0$ mit $W$ vertauscht.

### Formel von Schwendler.

Hr. Schwendler[1]) nimmt die Widerstände $x$, $w$ und $L$ als gegeben an und bestimmt den vortheilhaftesten Werth

1) Schwendler, Pogg. Ann. **130.** p. 574. 1867.

des Widerstandes $w_0$, welchen man dem Galvanometerzweige zu ertheilen hat, damit ein Fehler in der Galvanometerbeobachtung den geringsten Einfluss auf das Resultat hat. Nach Gl. (9) ist der Fehler der Galvanometerbeobachtung gegeben durch:

$$F_2 = \left[\frac{AD + BC}{C^2}\right]_0 \frac{Q}{\sqrt{w_0}} \Delta\varphi.$$

Bildet man mit Hülfe des Werthes (19) die Gleichung:

$$\frac{\partial F_2}{\partial w_0} = 0,$$

so findet sich aus ihr:

$$w_0 = \frac{L(w+x)}{L+w+x},$$

oder da: $$L = a + b,$$

$$w_0 = \frac{(a+b)(w+x)}{a+b+w+x},$$

und das ist die von Schwendler gegebene Formel.

Braunschweig, im December.

---

## VII. *Erwiderung auf die letzten Bemerkungen*[1]) *des Hrn. Hoppe über die unipolare Induction; von E. Edlund.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 11.)

Meines Erachtens ist jede Theorie der unipolaren Induction, welche den Forderungen der mechanischen Wärmetheorie nicht vollkommen genügt, unrichtig; dieselbe muss infolge dessen zu Resultaten führen, die wenigstens theilweise fehlerhaft sind. Es wäre leicht, den Nachweis zu liefern, dass die von Hrn. Hoppe vertretene Inductionstheorie diesen Forderungen nicht entspricht. Um aber meinen Aufsatz nicht in die Länge zu ziehen, werde ich mich damit begnügen, andere Punkte in der Abhandlung des Hrn. Hoppe zu besprechen.

Ich weise auf Fig. 19 in dem Aufsatz des Hrn. Hoppe hin. Wenn der röhrenförmige Magnet um seine Axe rotirt,

1) Hoppe, Wied. Ann. **29.** p. 544. 1886.

so wird sich, nach meiner Theorie, an dem oberen Ende des Leiters *b* und an dem äusseren Rande des Ringes *d* Electricität ansammeln. An diesen Stellen entsteht also, infolge der Rotation, eine electrische Tension. Dies, behauptet Hr. Hoppe, sei unrichtig, weil nach seiner Ansicht in einem Leiter, der mit dem Magnet fest verbunden ist und mit ihm rotirt, keine Induction stattfinden kann. Um die Richtigkeit seiner Anschauungen nachzuweisen, verfuhr Hr. Hoppe in folgender Weise. Eine Kupferröhre von hinreichendem Umfang wurde concentrisch über den Magnet gesetzt, sodass die untere Kante der Röhre 2 mm unter den Ring *d* hinabreichte und die obere Hälfte des Magnets von ihr bedeckt wurde. Diese Röhre war von dem Magnet und seinem Zubehör isolirt und blieb während der Rotation des Magnets in Ruhe. Wenn jetzt infolge der Rotation an dem äusseren Rande des Ringes *d* eine electrische Spannung entstände, so müsste an dem unteren Ende der Röhre, wegen der Influenz, eine electrische Ladung sich bilden. Um dies zu prüfen, wurde die Röhre durch einen Leitungsdraht mit dem Quadrantenpaare eines sehr empfindlichen Electrometers in Verbindung gesetzt; aber wie auch die Versuche abgeändert wurden, konnte Hr. Hoppe nicht den geringsten Ausschlag wahrnehmen, und er zieht hieraus den Schluss, dass eine electrische Spannung in dem Ringe *d* durch die Rotation nicht entstehe.

In meiner von Hrn. Hoppe angegriffenen Arbeit[1]) findet sich eine experimentelle Bestimmung der Grösse der in einem solchen Falle entstehenden electromotorischen Kraft. Ein mit Magnetismus gesättigter Stahlmagnet von 125 mm Länge und 15 mm Durchmesser wurde mit dem ihn umgebenden Mantel in Rotation um die Axe des Magnets mit einer Winkelgeschwindigkeit von 5 ganzen Umdrehungen in der Secunde gesetzt. Die electromotorische Kraft des hierbei entstehenden Inductionsstromes betrug $5{,}2151/10^5$ von einem Daniell'schen Element. Das Potential an dem oberen und dem unteren Rande des Mantels betrug somit nur die Hälfte

1) E. Edlund, Sur l'origine de l'électricité atmosphérique p. 71.

hiervon. Ein Versuch mit einem zweiten Magnet von kleinerem Durchmesser, aber von ungefähr gleicher magnetischer Intensität, gab dasselbe Resultat. Bei den Versuchen des Hrn. Hoppe war die electromotorische Kraft wahrscheinlich viel grösser, weil sein Magnet grösser und deshalb wohl auch stärker war. Nach den Dimensionen zu schliessen, war der Magnet des Hrn. Hoppe 4,8 mal so schwer, als der von mir benutzte. Wenn man nun annimmt, dass die magnetische Intensität proportional dem Gewichte des Magnets zunimmt (was ohne Zweifel eine zu hohe Schätzung ergibt), so konnte die electrische Spannung in dem rotirenden Ringe $(5{,}2151/10^6) \cdot {}^1/_2 \cdot 4{,}8 = 0{,}000\,125\,2$ des Potentialunterschiedes in einem Daniell'schen Element nicht übersteigen, und die Electricitätsmenge, die durch Influenz an dem unteren Rande des stillstehenden Kupfercylinders dabei hervorgebracht wurde, war selbstredend noch geringer. Es war dieses die Electricitätsmenge, die an dem Electrometer einen Ausschlag verursachen sollte.

Nach der Angabe von W. Thomson[1]) soll das empfindlichste Quadrantelectrometer noch 0,0025 des Potentialunterschiedes von einem Daniell'schen Element angeben können. Bei den Versuchen, die ich mit einem Quadrantelectrometer von Mascart's Construction angestellt habe, konnte ich doch eine so grosse Empfindlichkeit lange nicht erreichen. Hieraus folgt somit, dass Hr. Hoppe, selbst wenn die electromotorische Kraft 20mal grösser als die wirklich vorhandene gewesen wäre, schwerlich einen Ausschlag erhalten haben würde. Bei jenem Versuch des Hrn. Hoppe ist indesssen noch ein merkwürdiger Umstand zu bemerken: Nach der Theorie des Hrn. Hoppe soll ein um seine Axe rotirender Magnet in einem ruhenden Leiter eine ebenso starke Induction, als wenn der Leiter um den Magnet mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit rotirte, hervorrufen. Folglich müsste, nach seiner Ansicht in dem stillstehenden Kupfercylinder so wie in dem Leitungsdraht, durch die Rotation des Magnets eine electromotorische Kraft entstehen, die einen Ausschlag an dem Electrometer verursachen würde. Wenn also

1) W. Thomson, Des grandeurs électriques, par Blavier, p. 90. Paris, 1881.

der Versuch des Hrn. Hoppe irgendwie eine beweisende Kraft besässe, so wäre durch denselben zugleich dargethan, dass die von Hrn. Hoppe selbst vertheidigte Theorie fehlerhaft wäre. In der That kommt aber, wie ich oben zu zeigen versucht habe, diesem Experiment keine beweisende Kraft zu, weshalb dasselbe auch ohne Werth für die Entscheidung der hier erörterten Frage ist. Indessen wird von Hrn. Hoppe selbst dem Experiment ein grosses Gewicht beigelegt, wie man aus den Schlussworten seines Aufsatzes ersehen kann: „Ich bemerke zum Schlusse, sagt er, dass nach dem in vorstehender Arbeit mitgetheilten Verfahren mit dem Electrometer, meiner Ansicht nach, jede Theorie, die freie Electricität an der Oberfläche eines rotirenden Magnets statuirt, widerlegt ist."

Hr. Hoppe scheint der Meinung zu sein, dass der von mir gelieferte mathematische Beweis für die Möglichkeit, das alte Biot-Savart'sche Gesetz aus dem Gesetze, welches mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie für die unipolare Induction aufgestellt werden kann, zu deduciren, ganz überflüssig ist, weil er sagt, dass er an der Gültigkeit des Biot-Savart'schen Gesetzes nie gezweifelt habe. Ich hege aber die Ansicht, dass, wenn man nicht die Uebereinstimmung dieses Gesetzes mit der aus der Wärmetheorie für die Induction abgeleiteten Formel nachweisen könnte, man dann dasselbe bei der Berechnung der unipolaren Inductionsphenomene nie mit Zuversicht zu benutzen wagen würde. Das Biot-Savart'sche Gesetz ist von seinen Entdeckern für die Berechnung ganz anderer Erscheinungen als die der unipolaren Induction aufgestellt; will man dasselbe auch bei diesen benutzen, so muss man zuerst den Nachweis führen, dass eine solche Verwendung desselben erlaubt ist.

Hr. Hoppe behauptet ferner, dass die in meiner von ihm angegriffenen Arbeit auseinander gesetzte Theorie derjenigen widerspricht, die ich in früheren Erwiderungen gegen Hrn. Hoppe gegeben habe. Nach der Meinung des Hrn. Hoppe soll also seine Kritik mich veranlasst haben, meine Theorie zu ändern. Dass dies ein vollständiger Irrthum ist, kann in wenigen Zeilen nachgewiesen werden.

Wenn *sn* (Taf. VI Fig. 11) einen Magnet vorstellt, und in *m* in der Richtung seiner Axe ein in Bewegung gesetzter Leiter sich befindet, so sucht der Magnet einen Inductionsstrom in der Richtung der Normalen zu der durch den Magnetpol und die Bewegungsrichtung des Leiters bestimmten Ebene zu erregen. Die unipolare Inductionswirkung des Magnets findet also senkrecht zur Linie *sm* statt; ihre Componente längs *ms* ist deshalb Null. Wenn der Leiter sich in $m_1$ befindet, so wird die Richtung des Inductionsstromes senkrecht zu der Ebene, welche von der Bewegungsrichtung von $m_1$ und der Resultante der beiden Magnetpole bestimmt wird. Die unipolare Inductionswirkung des Magnets längs dieser Resultante wird deshalb aus demselben Grund Null. Weil nun bei der Anwendung auf den Erdmagnetismus die Inklinationsrichtung der Magnetnadel mit dieser Resultante zusammenfällt, so folgt, dass der Erdmagnetismus der Bewegung der Electricität in der Richtung der Inklinationsnadel keine Hindernisse entgegensetzt. Dies ist eine kurze Zusammenfassung dessen, was hierüber in der von Hrn. Hoppe angegriffenen Arbeit angeführt worden ist. Meine Antwort auf die früheren Bemerkungen des Hrn. Hoppe enthält bezüglich desselben Gegenstandes Folgendes: Wenn ein Leiter *ab* um den Magnet *sn* rotirt (wobei dieselbe Induction entsteht, wie wenn *sn* um *ab* rotirte), so sucht der Magnetpol *S* in dem Leitungselement *p* einen Strom senkrecht zu der durch den Pol und die Bewegungsrichtung des Leiters bestimmten Ebene, d. h. längs der Linie *pc* zu erregen. Weil aber der Winkel zwischen *ab* und *pc* kleiner als ein Rechter ist, so hat die Inductionskraft eine Componente, welche die Electricität längs *ab* zu führen strebt. Wenn, wie bei dem Versuche des Hrn. Hoppe, eine grosse Anzahl von Magneten in der Form eines Ringes um *ab* herum gruppirt worden sind, so wird hierdurch die Induction verstärkt.

Hr. Hoppe behauptet, dass der erste dieser beiden Aussprüche mit dem zweiten in Widerspruch steht, und dass ich folglich durch seine Bemerkungen veranlasst worden bin, meine Theorie zu verändern. Nun gibt er aber zu, dass meine veränderte Theorie mit seinen Experimenten überein-

stimmt. Da nun offenbar keine Abänderung meiner Theorie stattgefunden hat, so muss wohl auch zugegeben werden, dass man mit Hülfe derselben Theorie die Resultate seiner Experimente, welche zur Widerlegung der Theorie dienen sollten, genügend erklären kann. Wenn wir jetzt annehmen, äussert Hr. Hoppe, Hrn. Edlund's jetzige Ansicht sei richtig, wo bleibt dann die Anwendung auf die electrischen Erscheinungen auf der Erde?" Hierauf kann ich nur antworten: Die Anwendung bleibt so, wie ich sie in meiner Schrift dargelegt habe.

Stockholm, den 4. Januar 1887.

## VIII. *Einige Versuche über die electrischen Erscheinungen in Entladungsröhren; von A. Heritsch.*

Vor zwei Jahren habe ich einige neue Versuche über Gasentladungen angestellt. Als Veranlassung dazu diente mir folgende Beobachtung. Um die Phosphorescenz in einer U-förmigen Röhre zu verstärken, habe ich, wie zuerst G. Wiedemann[1]), eine Unterbrechungsstelle in den Schliessungskreis, abwechselnd am positiven und negativen Pole der als Electricitätsquelle dienenden Holtz'schen Maschine angebracht, eingefügt. Dabei war im ersten Falle die Phosphorescenz viel schwächer als im zweiten. Im ersten Falle ist die schwache Phosphorescenz durch die ganze Röhre verbreitet und zeichnet sich noch dadurch aus, dass die Berührung mit dem Finger auf der der berührten Stelle gegenüberliegenden Seite der Röhre eine Verstärkung des Phosphorescenzlichtes hervorbringt. Die Prüfung mit dem Electroskop zeigte, dass in diesem Falle die äussere Oberfläche der Röhre stark negativ geladen ist.[2]) Dieses Verhalten liess mich vermuthen, dass die an der äusseren Oberfläche der Entladungsröhre

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 158. p. 252. 1876.
2) Vgl. G. Wiedemann, l. c.

verbreitete Electricität nicht ohne Einfluss auf die innere Lichterscheinung wäre. — Statt mit dem Finger zu berühren, habe ich die äussere Ladung durch aufgeklebte Stanniolstreifen an verschiedenen Stellen zur Erde abgeleitet.

Zuerst nahm ich die kugelförmige Röhre[1]) mit Aluminiumschale, in deren Focus sich die zum Glühen dienende Platinplatte befand. Gegenüber den beiden Electroden waren ringförmige Stanniolstreifen aufgeklebt. Die obere Electrode (die Scheibe) stand in Verbindung mit dem negativen Pole der Influenzmaschine, und die eingeschaltete Luftstrecke war vor demselben angebracht. Bei dieser Anordnung bekommt man die bekannte Crookes'sche Erscheinung. — 1. Durch Ableitung der äusseren Ladung mittelst des oberen Streifens wird die Phosphorescenz geschwächt. — 2. Die gleichzeitige Berührung der mittleren Electrode (der Platinplatte) mit dem Finger bringt Verstärkung des Phosphorescenzlichtes hervor, jedoch nur im Momente der Berührung selbst. — 3. Durch Ableitung des oberen und des unteren Streifens wird die Phosphorescenz ebenfalls verstärkt, wobei man ein besonderes Geräusch hört, ähnlich wie wenn Sand auf eine eiserne Platte fiele.

Darauf habe ich die Luftstrecke vor dem positiven Pole angebracht. Die äussere Oberfläche der Entladungsröhre war negativ geladen.[2]) — 1. Ohne Ableitung der an der äusseren Oberfläche vertheilten Electricität ist die Phosphorescenz schwach. — 2. Bei Ableitung mittelst des oberen Streifens wird die Phosphorescenz bedeutend verstärkt. — 3. Durch Ableitung mittelst des unteren Streifens, welcher der schalenförmigen Electrode gegenüber liegt, wird die Phosphorescenz gelöscht. — 4. Bei der gleichzeitigen Ableitung beider Streifen behält die Erscheinung ihren wohlbekannten Charakter bei.

Dann nahm ich eine Röhre mit umfallenden Kreuz[3]) und mit zwei beiden Electroden gegenüber aufgeklebten Stanniol-

1) Crookes, Strahlende Materie, deutsch von Gretschel. p. 34. Fig. 21.

2) Vgl. G. Wiedemann, l. c.

3) Crookes, l. c. p. 20. Fig. 9.

streifen. Als ich nun die eine Electrode, nämlich das Kreuz, mit dem positiven Pole und den ihm entsprechenden Stanniolring mit dem anderen Pole der Influenzmaschine verbunden hatte, während die andere Electrode und der ihr entsprechende Streifen in Verbindung mit den Zweigen des Entladungsapparates waren, der Versuch also wie mit einer gewöhnlichen Leydener Flasche angeordnet ward, kam zu meinem Erstaunen der Schatten des Kreuzes und ein lauter Funken zwischen den Spitzen des Entladungsapparates nach bestimmten Zeitintervallen zum Vorschein, und zwar immer gleichzeitig. Bei dem Ueberspringen des lauten Funkens, resp. bei der Entladung der Flasche verschwanden der Schatten und das Phosphorescenzlicht. Hierauf wurde die Phosphorescenz nach und nach lebhafter; es sprang wieder ein lauter Funken zwischen den Spitzen des Entladungsapparates über, und zu gleicher Zeit verschwand der Schatten, indem er gerade vor dem Ueberspringen des Funkens seine grösste Intensität erreicht hatte.

Den dritten Versuch stellte ich mit der Crookes'schen Röhre an, die im Inneren eine bewegliche Electrode enthält; die Verdünnung der Luft wurde nach der bekannten Weise annäherungsweise bestimmt. Mir stand hierzu eine vortreffliche Quecksilberluftpumpe von Alvergniat aus Paris zu Gebote, die mir Hr. Prof. Schwedoff liebenswürdigerweise für meine Versuche zur Verfügung gestellt hatte. Nach meiner Messung war der Druck gleich 0,006 mm. Die bewegliche Electrode stand in Verbindung mit dem negativen Pole der Holtz'schen Maschine. Bei der gewöhnlichen Anordnung des Versuches, d. h. ohne Einschaltung einer Luftstrecke und ohne Ableitung der äusseren Ladung zur Erde, bewegten sich die Aluminiumscheibchen mit den convexen Seiten nach vorwärts. Sodann berührte ich den oberen Theil der Röhre, wo sich die nicht bewegliche Electrode befindet, mit zwei ca. um 180° voneinander entfernten Fingern; sofort änderte die Rotationsbewegung ihre Richtung; nachdem sie ihre ursprüngliche Geschwindigkeit sehr rasch verloren hatte, und, was bemerkenswerth ist, bei unveränderter Helle des Phosphorescenzlichtes bewegte sich das Kreuz in dieser ent-

gegengesetzten Richtung mit noch grösserer Geschwindigkeit als vorher. Bei weiterem Auspumpen wurde die Rotationsbewegung immer langsamer und hörte bei einem Drucke von 0,002 mm auf.

Ein ähnlicher Versuch ist mir auch mit der Röhre[1]) von Crookes gelungen, welche im Inneren ein in der horizontalen Ebene schwebendes Kreuz enthält, an dessen Enden vier unter einem Winkel von 45° gegen die horizontale Ebene geneigte quadratische Flügel aus durchsichtigem Glimmer befestigt sind. Unterhalb des Kreuzes befindet sich, wie bekannt. der Platinring, welcher auch zum Glühen mittelst des electrischen Stromes dienen soll. Bei meiner Anordnung stand keine der beiden Electroden der Entladungsröhre in Verbindung mit den Polen der Electrisirmaschine. Statt dessen waren auf der äusseren Oberfläche der Röhre zwei ringförmige Stanniolstreifen aufgeklebt; der eine unterhalb des schwebenden Kreuzes, dem Platinring gegenüber; der andere am Fusse der Röhre, in deren engstem Theile. Der letztere Streifen war mit dem positiven, der obere mit dem negativen Pole verbunden. Bei dieser Anordnung dreht sich das Glimmerkreuz gerade so, wie beim Glühen des unterhalb desselben befindlichen Platinringes. Die gleichzeitige Verbindung des Platinringes durch einen Draht mit der Erde bleibt ohne jeden merklichen Einfluss auf die Rotationsbewegung des Kreuzes. Bei umgekehrter Verbindung der Stanniolstreifen mit den Polen der Electrisirmaschine findet die rotirende Bewegung nicht mehr statt. Die Rotation des Kreuzes beginnt bei einem Drucke von ca. 0,05 mm, dauert bis zu 0,02 mm fort und hört bei 0,01 mm auf.

Bei einer solchen Anordnung des Versuches war ich im Stande, durch geeignete Berührung mit den Fingern an der äusseren Oberfläche der Röhre eine Umkehrung der Rotationsbewegung mehrmals hervorzubringen, auch wenn die beiden inneren Electroden der Entladungsröhre auf irgend eine Art in Verbindung mit den Polen der Influenzmaschine standen. Die Wirkung war aber nicht immer gleich, wovon ich die Ursache nicht näher bestimmen kann.

1) Crookes, l. c. p. 25. Fig. 13.

Auf Grund der soeben beschriebenen Beobachtungen scheint mir die Vermuthung berechtigt zu sein, dass sowohl die Richtung der Rotationsbewegung, als auch das Phosphorescenzlicht, welches bei allen diesen Versuchen beobachtet wird, mit der Vertheilung der Electricität auf der Röhrenwand im Zusammenhange stehen; oder doch wenigstens, dass das Phosphorescenzlicht in keinem directen Verhältnisse zu der Entladung steht, welche im Inneren der Röhre zwischen beiden Electroden auftritt. Hierfür spricht auch der folgende Versuch. Wir haben schon gesehen, dass die Rotation des Glimmerkreuzes auch dann von statten geht, wenn blos die äussere Oberfläche der Entladungsröhre Electricität von der Maschine aufnimmt, also wenn keine directe Entladung im Inneren der Röhre erscheint. Daraus dürfte folgen, dass zum Auftreten des Phosphorescenzlichtes keine innere Electrode nöthig sei. Demgemäss habe ich eine beiderseits zugeschmolzene Röhre ohne innere Electroden zubereitet, auf deren äusseren Oberfläche blos zwei 15 cm voneinander entfernte und mit den Polen der Electrisirmaschine verbundene Stanniolringe aufgeschoben waren. Bei einem inneren Drucke von ungefähr 0,003 mm konnte ich, jedoch nur in der Nähe des negativen Poles, helle Phosphorescenz wahrnehmen. Hiermit ist bewiesen, dass das Phosphorescenzlicht in den Entladungsröhren nicht, wie man bisher meinte, auf directem Wege aus der inneren Entladung hervorgeht.

Univ. zu Odessa (Russland), im Nov. 1866.

## IX. *Zur Theorie des Zusammenhangs von Wärme und Electricität; I. Thermoelectricität der Metalle; von E. Budde.*

Die im Folgenden entwickelte Theorie ist entsprungen aus der kritischen Behandlung eines Aufsatzes von Lorentz in Leyden[1]) über die Anwendung des zweiten Grundsatzes

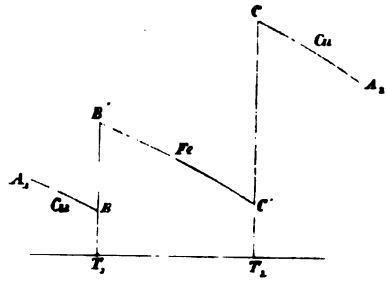
1) H. A. Lorentz, Arch. Neerl. **20**. p. 129. 1885. Beibl. **10**. p. 120. 1886. (Auszug des Verf.)

auf die Thermoelectricität. Im offenbaren Anschluss an die Ansichten von Lorentz hat auch Haga[1]) Angriffe gegen die Clausius'sche Theorie der Thermoelectricität gerichtet und dabei zwei Argumente gebraucht, die, wenn sie richtig wären, Einfluss auf jede Theorie der Thermoelectricität haben würden. Ich widme daher zuerst der Haga'schen Abhandlung einige Worte, gehe hierauf zur Kritik der Lorentz'schen über und entwickle dann eine erweiterte Theorie der Thermoelectricität, die auch auf Erscheinungen der Hydrokette Anwendung finden kann.

§ 1. Hr. Haga behauptet zunächst l. c. p. 185, das Vorhandensein eines neutralen Punkts für ein Thermoelement Kupfer-Eisen lasse sich nicht mit der Clausius'schen Theorie erklären. Wenn man aber seine auf diesen Punkt bezüglichen Schlüsse ansieht, so findet man, dass er stillschweigend die Voraussetzung eingeführt hat, nach der Clausius'schen Theorie besitze die electromotorische Kraft in einer Contactstelle Kupfer-Eisen bei allen Temperaturen das gleiche Vorzeichen. (Unter den Haga'schen Figuren findet sich eine im deutschen Text der Abhandlung nicht citirte Fig. 2, die nach dem Zusammenhang offenbar den Verlauf der Potentialfunctionen für grosse Temperaturunterschiede darstellen soll; diese Figur setzt die Differenz in der heissen Löthstelle nahe gleich der in der kalten.) Eine solche Voraussetzung ist der Clausius'schen Theorie völlig fremd; im Gegentheil, wie ich theoretisch und experimentell nachgewiesen habe, verlangt dieselbe, dass die Differenz Cu-Fe ihr Vorzeichen umkehrt, wenn die Temperatur der Löthstelle den Punkt des Maximums — sagen wir mit Haga 275,8° C. — überschreitet; ferner ist die Differenz Cu-Fe proportional mit $T$, nimmt also jenseits 275,8° C. schneller algebraisch ab, als sie vorher wuchs, sodass, wenn die Löthstelle auf 551,6° C. gebracht wird, die Differenz Cu-Fe nahe doppelt so gross ist, wie bei 0° C., zugleich aber entgegengesetztes Vorzeichen hat. Wenn man damit die Haga'sche Fig. 2 für ein $T_2$,

1) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

welches oberhalb 551,6° C. liegt, richtig construirt, dann sieht sie so aus:




und dann liefert sie die Umkehrung des Stromes Eigentlich bedarf es hierfür keines besonderen Beweises; derselbe liegt vielmehr schon in der Thatsache, dass die Clausius'sche Theorie zu denselben Strömungsgleichungen führt, wie die Thomson'sche.

Ferner zieht Hr. Haga am Ende seiner Abhandlung einen Schluss, der sich folgendermassen zusammenfassen lässt: „Der Thomsoneffect im Quecksilber ist nahe $^1/_3$ von dem im Wismuth. Nun sind aber die Structuränderungen, welche im krystallinischen Wismuth bei Temperaturerhöhung vor sich gehen, sehr bedeutend, die im Quecksilber dagegen, weil es flüssig ist, verschwindend klein. Wäre also der Thomsoneffect, wie die Clausius'sche Theorie es will, eine Folge von Structuränderungen, so müsste er im Quecksilber verschwindend klein sein; da das Gegentheil der Fall ist, kann die Clausius'sche Theorie nicht richtig sein."

In diesem Schluss ist offenbar das, was ich die „Constitution" eines Körpers *A* genannt habe, mit der groben Structur eines makroskopisch heterogenen Körpers verwechselt. „Constitution" von *A* im Sinne der Clausius'schen Theorie ist die Beziehung zwischen der in ihm enthaltenen Electricität und den in ihm enthaltenen ponderablen Theilchen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die krystallinische, faserige etc. Structur einen Antheil an dieser Beziehung hat; im übrigen aber wissen wir von der letzteren nur so viel, wie wir indirect aus der Beobachtung des electrologischen Verhaltens von *A* erfahren. Direct wissen wir

weder, wie stark sich die Constitution des Wismuths, noch wie stark sich die des Quecksilbers bei Erwärmung um 100° C. ändert. Es kann offenbar ganz wohl der Fall sein, 1) dass im Wismuth bei Erwärmung mehrere Aenderungen vor sich gehen, die einander entgegenwirken, 2) dass z. B. durch Erwärmung der Zusammenhang, welcher die Electricitätstheilchen im Quecksilber mit den ponderablen Theilchen des Metalls verbindet, gelockert wird, während die flüssige Form des Quecksilbers bei dem herrschenden Druck ungeändert bestehen bleibt. Damit wäre für Quecksilber eine von der Temperatur abhängige Constitutionsänderung gegeben, die für die Clausius'sche Theorie völlig genügt. Lässt man derartige Möglichkeiten ausser Acht und macht sich den Haga'schen Vordersatz zu eigen, so kann man auch weiter schliessen: „Die Constitutionsänderungen, welche eine Flüssigkeit durch Temperaturerhöhung erleidet, sind verschwindend klein. Also hat jede Flüssigkeit einen von der Temperatur unabhängigen Ausdehnungscoëfficienten, ihre sämmtlichen „Molecularconstanten" sind constant bei Temperaturerhöhungen, ihr electrischer Widerstand ist der absoluten Temperatur proportional etc. etc." Jeder einzelne von diesen Schlüssen wäre gerade so berechtigt, wie der Haga'sche, und sie sind alle evident falsch. Ich muss also auch dem zweiten Argument von Haga alle Beweiskraft absprechen.

§ 2. Hr. Lorentz hat mit seiner Einführung des Begriffes $\partial U'/\partial E$ der Theorie einen wirklichen Dienst geleistet; gegen die von ihm gezogenen Schlüsse habe ich aber Einwände zu erheben. Ich setze im Nächstfolgenden voraus, der Leser habe die Abhandlung von Lorentz oder wenigstens den Auszug der Beiblätter vor sich, weil ich sonst, um verständlich zu sein, einen grossen Theil der Abhandlung ausschreiben müsste, und ich benutze dieselben Bezeichnungen, welche Lorentz gebraucht hat. Die Wärme denke man sich ein für alle mal in Arbeitseinheiten gemessen, wie das bei Lorentz geschieht.

In § 16 der Arch. Neerl. (§ 7 der Beiblätter) wird ein Uebertrager untersucht, den man eine willkürliche unendlich

kleine Zustandsänderung durchmachen lässt, und es wird gezeigt, dass für ihn die Grundgleichung lautet:

$$dQ = p\,dv + \frac{\partial U'}{\partial T}\,dT. \tag{1}$$

In § 17 (Beibl. § 8) wird mit Hülfe der beiden Uebertrager $G_a$ und $G_b$ das Electricitätsquantum $e$ durch den Contact $A/B$ getrieben und für die abgegebene Arbeit der Ausdruck:

$$w = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b\right] \tag{2}$$

abgeleitet.

Die Rechnungen des § 16 sind richtig; es darf aber durchaus nicht vergessen werden, dass sie sich auf eine Oberflächenladung beziehen, ebenso, dass die Arbeit $\pm e.(\partial U'/\partial E)$, welche in § 17 für Vermehrung der Energie der Uebertrager verwendet wird, sich auf eine Oberflächenladung dieser Uebertrager bezieht. Die Eigenschaft, dass eine freie Ladung eines Leiters $G$ nicht im Innern desselben im Gleichgewicht sein kann, gehört bekanntlich zu den wesentlichen Eigenschaften der Electricität; sie kann also nicht durch eine weitere Idealisirung des Kreisprocesses aus der Welt geschafft werden. Nun befindet sich eine Oberflächenladung offenbar in ganz anderem Zustande, als eine Electricitätsmenge im Innern eines Leiters. Sei $A$ der Leiter. Für die Electricität im Innern von $A$ hängt $U'$ (und jede andere Function des Stoffes) offenbar nur ab von den Eigenschaften des Stoffes $A$. Betrachten wir dagegen eine sogenannte „Oberflächenladung von $A$“. Dieselbe steckt sicherlich nicht im Metall $A$; im Gegentheil, so weit das Metall reicht, findet sie Leitung, folgt also den Kräften, welche sie, normal zur Oberfläche, nach aussen treiben; sie kann erst zum Gleichgewicht kommen, wenn sie den Leiter $A$ ganz verlassen hat, und an der Grenze des umgebenden Isolators Luft angelangt, resp. in die innerste, aus der Luft adsorbirte Adhäsionshaut, welche den Leiter $A$ umgibt, eingedrungen ist. Laden wir eine Franklin'sche Tafel, so können wir bekanntlich die Belege von derselben abziehen, ohne die Ladung mitzunehmen; dieselbe haftet dem Glase an und sitzt entweder auf der Oberfläche oder in der obersten Schicht des Glases.

Aehnliches dürfte stattfinden, wenn wir z. B. „eine Kupferkugel mit Electricität laden"; wir laden dann eigentlich nicht das Kupfer, sondern die ihm zunächst adhärirende Luftschicht. Wenn wir die Kupferkugel entfernen könnten, ohne diese Luftschicht mitzunehmen, so würden wir unzweifelhaft das Kupfer nachher unelectrisch finden. Die Electricität einer sogenannten Oberflächenladung des Körpers $A$ befindet sich also in einem Zustand, wo ihre Eigenschaften sicherlich nicht von dem Stoff $A$ allein abhängen; sie hängen jedenfalls mit ab von dem Stoff des umgebenden Isolators, und wahrscheinlich hängen sie vorwiegend von diesem Isolator ab, sodass $A$ nur einen verschwindend geringen Einfluss auf sie hat. Dies gilt für alle vom Stoff abhängigen Eigenschaften der Electricität, solange dieselbe in Gleichgewichtsvertheilung ist, insbesondere gilt es also auch für die Function $\partial U'/\partial E$. Machen wir die Annahme, $\partial U'/\partial E$ sei vom Stoff des Ladungsträgers abhängig, so ist streng zwischen dem $\partial U'/\partial E$ einer Oberflächenladung von $A$ und dem $\partial U'/\partial E$ einer im Innern von $A$ befindlichen Electricitätsmenge zu unterscheiden; wir wollen das $\partial U'/\partial E$ der Oberflächenladung mit $\partial U_a'/\partial E$, das der Körperladung mit $\partial U_i'/\partial E$ bezeichnen. Dann ist $U_i'$ sicher von $U_a'$ verschieden; $\partial U_i'/\partial E$ hängt nur vom Stoff $A$ ab, $\partial U_a'/\partial E$ auch vom Stoff des umgebenden Isolators, und wahrscheinlich vorwiegend oder ausschliesslich vom letzteren.

Die Betrachtungen, durch welche Lorentz in seinem § 17 die Energiezunahme der Uebertrager bestimmt, betreffen nun die Oberflächenladung der letzteren; in dem entsprechenden Ausdruck für $w$ ist also $\partial U_a'/\partial E$ für $\partial U'/\partial E$ zu schreiben; Gl. (2) lautet demnach, richtig gestellt:

$$w = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_a'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_a'}{\partial E}\right)_b\right]. \tag{3}$$

Und dieser Gleichung sieht man nun sofort an, dass $w$ nicht diejenige Wärmemenge sein kann, die in der Contactfläche zwischen $A$ und $B$ erscheint. Denn die Contactarbeit hängt offenbar nur von den Stoffen $A$ und $B$ ab, während die zweite Hälfte von $w$ nach dem oben Gesagten wesentlich vom Stoff des umgebenden Isolators abhängt. Wenn also Lorentz

seine Grösse $w$ ohne weiteres für die in der Berührungsfläche geleistete (Peltier'sche) Wärmeentwicklung nimmt, so ist das nicht zulässig.

Man könnte auf den Gedanken kommen, auf Grund von Gl. (3) nunmehr zu schliessen: „Die Arbeit $e(\partial U_w'/\partial E)_a - e(\partial U_w'/\partial E)_b$ kann, wenn sie überhaupt einen von Null verschiedenen Werth hat, nirgends wo anders zum Vorschein kommen, als an der Oberfläche der Stoffe $A$ und $B$, vermuthlich auf den Uebertragern. Also erscheint in der Contactfläche nur die Wärmemenge $e(\varphi_a - \varphi_b)$; d. h. an jeder Stelle eines vorhandenen Thermoelements wird so viel und nur so viel Wärme entwickelt, wie der dort herrschenden Potentialdifferenz entspricht, und das heisst: die Clausius'sche Theorie ist allein richtig."

Der Schluss ist aber falsch; die einzig zulässige Folgerung aus Gl. (3) lautet vielmehr:

„Das Princip der Erhaltung der Energie gibt mit dem Lorentz'schen Process allein keinen Aufschluss über die Grösse $\partial U_i'/\partial E$. Die letztere kann vielmehr, ohne Gl. (3) zu stören, jeden beliebigen Werth haben. Nehmen wir willkürlich an, $\partial U_i'/\partial E$ und $\partial^2 U_i'/\partial E \partial T$ haben einen von Null verschiedenen Werth, so gibt folgende Betrachtung Aufschluss über die Entstehung der Wärme bei der Durchtreibung von $e$ durch den Contact: Statt (3) können wir schreiben:

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} w = e\Big[ \varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_w'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_w'}{\partial E}\right)_b + \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b \\ - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a + \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b \Big], \end{aligned} \right.$$

und hier können wir $w$ in zwei Theile $w_1$ und $w_2$ zerlegen, welche folgende Werthe haben:

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} w_1 &= e\left[ \varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b \right], \\ w_2 &= e\left[ \left(\frac{\partial U_w'}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_w'}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b \right]. \end{aligned} \right.$$

Diesen beiden Grössen steht deutlich an der Stirn geschrieben, wodurch und wo sie erzeugt werden. Nämlich:

In dem Augenblick und an der Stelle, wo $e$ ins Innere des Stoffes $A$ eindringt, geht $e$ aus dem Zustande der Oberflächenladung in den Zustand neutraler innerer Electricität über. Also verwandelt sich dort sein $U_w'$ in $U_i'$. Dementsprechend verlangt der Uebergang den Arbeitsaufwand:

$$e\left[\frac{\partial U_i'}{\partial E} - \frac{\partial U_w'}{\partial E}\right]_a,$$

und wenn $e$ wieder aus $B$ hervor an die Oberfläche von $G_b$ tritt, so ist dazu der Arbeitsaufwand:

$$-e\left[\frac{\partial U_i'}{\partial E} - \frac{\partial U_w'}{\partial E}\right]_b$$

erforderlich. Die beiden Uebergänge machen also zusammen die Wärmemenge:

$$-e\left[\left(\frac{\partial U_i'}{\partial E} - \frac{\partial U_w'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E} - \frac{\partial U_w'}{\partial E}\right)_b\right]$$

frei. Das ist $w_2$. Die frei werdende Wärme $w_2$ verdankt also ihren Ursprung dem Uebergang von $e$ aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand und umgekehrt; demgemäss erscheint sie auch an den Stellen, wo dieser Uebergang stattfindet, d. h. an der Oberfläche von $G_a$ und $G_b$, in der nächsten Umgebung des Punktes, in welchem $A$ und $B$ von $G_a$ und $G_b$ berührt werden, ev. an der Oberfläche des dünnen Drahtes, der die Berührung herstellt.

In der Contactfläche dagegen, wo $A$ und $B$ einander berühren, erleidet $e$ zunächst die Arbeit, welche aus der Aenderung von $\varphi$ hervorgeht, das ist $e(\varphi_a - \varphi_b)$. Ferner hatte $e$ vor dem Durchgang durch die Contactfläche den Betrag $e(\partial U_i'/\partial E)_a$ von nicht electrostatischer Energie, nachher hat es den Betrag $e(\partial U_i'/\partial E)_b$, also wird in der Contactfläche frei $e[(\partial U_i'/\partial E)_a - (\partial U_i'/\partial E)_b]$. Die ganze an der Contactfläche auftretende Wärme ist also:

$$e\left[(\varphi_a - \varphi_b) + \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b\right].$$

Das ist $w_1$. Da aber, wenn man $w_1$ und $w_2$ addirt, die Glieder mit $U_i'$ sich herausheben, so bleibt $\partial U_i'/\partial E$ vollkommen unbestimmt und willkürlich.

Im gewöhnlichen Thermoelement kommt nun ein Uebergang der Electricität aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand (und umgekehrt) überhaupt nicht vor, wenn der Strom einmal stationär geworden ist; dort tritt also die Wärmebildung $w_2$ nicht auf, dieselbe wird vielmehr erst durch die Anwendung der Lorentz'schen Uebertrager in den Process hineingebracht. Für $w_1$ aber bleibt die Folgerung: „Der erste Satz der mechanischen Wärmetheorie gibt mit dem Lorentz'schen Process allein keinen Aufschluss darüber, ob zwischen den verschieden warmen Theilen eines und desselben Leiters Potentialdifferenzen anzunehmen sind oder nicht.

Ist es überhaupt möglich, aus dem ersten Grundsatz bei Lorentz'scher Betrachtungsweise näheres über $U'$ zu erfahren, so muss das gelingen, wenn wir einen Kreisprocess betrachten, bei dem wir ein Quantum $e$ einerseits durch einen Lorentz'schen Uebertrager auf höhere Temperatur bringen und es andererseits durch Leitung auf seine Anfangstemperatur zurückführen. Man denke sich einen Leiter $A$, der an einem Ende die Temperatur $T$, am anderen die Temperatur $T + dT$ hat, dazu einen Lorentz'schen Uebertrager vom Stoff $A$. Mit Hülfe des letzteren entziehe man dem Leiter am kalten Ende das Electricitätsquantum $e$, erhöhe dann die Temperatur des Uebertragers um $dT$ und gebe hierauf dem Leiter $A$ am warmen Ende das Quantum $e$ zurück. (Die eine Hälfte der jetzt folgenden Untersuchung hat Lorentz in § 24 der Arch. Neerl. [in den Beiblättern nicht citirt] bereits angebahnt, aber seine Rechnung ist aus doppeltem Grunde nicht correct: erstens ist der Unterschied zwischen $U_a'$ und $U_i'$ nicht beachtet, zweitens sind Grössen von der Ordnung $e\,dT$ einfach vernachlässigt.)

Das kalte Ende des Leiters $A$ stehe mit einem grossen Reservoir $R_1$ von gleichem Stoff in Verbindung, welches die Temperatur $T$ und das Potentialniveau $\varphi$ hat; das warme mit einem entsprechenden $R_2$ von der Temperatur $T + dT$; beide seien in electrischem Gleichgewicht, das Potentialniveau von $R_2$ wird also $\varphi + (d\varphi/dT)\,dT$ sein. Durch den Contact fliesst dann von $R_2$ nach $R_1$ hin ein stationärer Wärme-

strom; dieser ist nicht umkehrbar; das stört aber die Untersuchung nicht, denn wir werden den zweiten Satz der mechanischen Wärmetheorie nur auf die umkehrbaren Processe anwenden, die am Uebertrager $G$ vorgenommen werden[1]); für diese hat Lorentz in seinem § 16 bereits das Erforderliche berechnet. Die Marke $a$ führen wir bis auf weiteres nicht mehr, weil alle hier behandelten Grössen sich selbstverständlich auf den Stoff $A$ beziehen.

Erster Act: Der Uebertrager $G$ wird bei der Temperatur $T$ und bei der Ladung $E$, die ihm das Potentialniveau $\varphi$ ertheilt, durch einen langen, sehr dünnen Draht mit dem kalten Ende von $A$ in Verbindung gesetzt, und seine Capacität um $dC$ vergrössert, sodass von $A$ das unendlich kleine Quantum $e$ auf ihn übergeht. Die Bedingung hierfür ist $dC = e/\varphi$.

Arbeit der äusseren Kräfte $dl_1 = \partial(\frac{1}{2}E\varphi)/\partial C \,.\, dC$, mit der Nebenbedingung $E = \text{const.}$, welche durch die unendliche Kleinheit vom $e$ begründet ist:

$$dl_1 = \frac{\partial}{\partial C}\left(\frac{1}{2}\frac{E^2}{C}\right)dC = -\frac{1}{2}\frac{E^2}{C^2}dC = -\frac{1}{2}\varphi^2 dC.$$

$$dl_1 = -\frac{1}{2}e\varphi.$$

Die Zunahme der gewöhnlichen electrostatischen Energie von $G$ wollen wir mit $dW_1$ bezeichnen. Dieselbe ist:

$$e\frac{\partial}{\partial E}(\tfrac{1}{2}E\varphi),$$

wobei $\varphi$ wegen der Grösse von $R_1$ als constant angesehen werden kann. Also:

$$dW_1 = +\tfrac{1}{2}e\varphi.$$

Zugleich hat die nicht electrostatische Energie von $g$ zugenommen um:

$$dU_1' = e\frac{\partial U_e'}{\partial E}.$$

Endzustand von $G$ nach dem ersten Act: Temperatur $T$, Ladung $E + e$, Potentialniveau $\varphi$, Gasvolumen $v$, Capacität $C_1 = C_0 + (e/\varphi)$, wenn $C_0$ der Anfangswerth der Capacität ist.

1) Siehe übrigens unten p. 682.

Zweiter Act: $G$ wird durch adiabatische Compression des in ihm enthaltenen Gases um $dT$ erwärmt, nachdem es von $A$ losgelöst worden.

Arbeit der äusseren Kräfte $-pdv$, wenn $p$ der Druck und $v$ das Volumen des Gases. $dv$ ist aus Gl. (1) mit der Bedingung $dQ = 0$ zu bestimmen, also, wie bei Lorentz:

$$dv_2 = -\frac{1}{p}\frac{\partial U'_w}{\partial T}dT \text{ für die Ladung } E + e,$$

d. i., wenn wir unter $\partial U'_w/\partial T$ schlechthin die auf die Ladung $E$ bezügliche Grösse verstehen:

$$dv_2 = -\frac{1}{p}\left[\frac{\partial U'_w}{\partial T} + e\frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T}\right]dT.$$

Bezeichnen wir übrigens die geleistete Arbeit der äusseren Kräfte mit $dl_2$ und die Vermehrung der Energie von $G$ bei diesem Act mit $dU_2$, so ist:

$$dU_2 = dl_2.$$

Endzustand von $G$: Temperatur $T + dT$, Ladung $E + e$, Potentialfunction $\varphi$, Endvolum:

$$v - \frac{1}{p}\left[\frac{\partial U'_w}{\partial T} + e\frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T}\right]dT,$$

Capacität $C_2 = C_1 = C_0 + (e/\varphi)$.

Dritter Act: Während $G$ isolirt bleibt, ändern wir die Capacität von $G$ soweit ab, dass die Potentialfunction den Werth $\varphi + (d\varphi/dT)dT$ erhält. Die Arbeit der äusseren Kräfte sei $dl_3$, die Zunahme der electrostatischen Energie $dW_3$, dann ist: $dl_3 = dW_3$.

Die Capacitätsänderung ist bestimmt durch die Bedingung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial C}dC = \frac{\partial \varphi}{\partial T}dT; \quad \text{da } \varphi = \frac{E+e}{C_1} \text{ so folgt:}$$

$$-\frac{E+e}{C_1^2}dC = \frac{\partial \varphi}{\partial T}dT, \qquad \text{oder:}$$

$$dC = -\frac{C_1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}dT = -\left(\frac{C_0}{\varphi} + \frac{e}{\varphi^2}\right)\frac{d\varphi}{dT}dT.$$

Endzustand: $T + dT$, $E + e$, $\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT$,

$$v - \frac{1}{p}\left[\frac{\partial U'_w}{\partial T} + e\frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T}\right]dT, \qquad C_0 + \frac{e}{\varphi} - \left(\frac{C_0}{\varphi} + \frac{e}{\varphi^2}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial T}dT.$$

Vierter Act: $G$ tritt mit dem warmen Ende von $A$ in Berührung, und durch erneuerte Verkleinerung von $C$ wird das Quantum $e$ auf $A$ zurückbefördert. $dC$ ist bestimmt durch die Bedingung „$dC = -(e/\varphi)$ bei der Temperatur $T + dT$“, also:

$$dC = -\frac{e}{\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT} = -\frac{e}{\varphi}\left(1 - \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}dT\right).$$

Arbeit der äusseren Kräfte analog $dl_1$:

$$dl_4 = +\tfrac{1}{2}e\left(\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT\right).$$

Zunahme der electrostatischen Energie auf $G$:

$$dW_4 = -\tfrac{1}{2}e\left(\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT\right).$$

Zunahme der nicht electrostatischen Energie von $G$:

$$dU'_4 = -e\left(\frac{\partial U'_w}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T}dT\right).$$

Endzustand $T + dT$, $E$, $\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT$,

$$v - \frac{1}{p}\left[\frac{\partial U'_w}{\partial T} + e\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T}\right]dT, \quad C_4 = C_0 - \frac{C_0}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}dT.$$

(Die übrigen Glieder von $C$ heben sich.)

Fünfter Act: Wir trennen $G$ von $A$ und ändern $C$ soweit, dass die Potentialfunction wieder auf $\varphi$ zurückgeht. Es ist die Arbeit der äusseren Kräfte gleich der Vermehrung der electrostatischen Energie:

$$dl_5 = dW_5,$$

und für $dC$ haben wir die Bedingung:

$$-\frac{d\varphi}{dT}dT = \frac{\partial\varphi}{\partial C}dC,$$

woraus:

$$dC = +\frac{C_4}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}dT = \frac{C_0}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}dT,$$

mit Vernachlässigung des Gliedes von der Ordnung $dT^2$.

Endzustand $T+dT$, $E$, $\varphi$, $v - \frac{1}{p}\left[\frac{\partial U'_w}{\partial T} + e\frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T}\right]dT$, $C_0$.

Sechster Act: Adiabatische Ausdehnung des Gases in $G$, um die Temperatur auf $T$ herabzubringen; äussere Arbeit und Energiezunahme sind gleich:

$$dl_6 = dU_6,$$

$dv$ ist bestimmt durch $dv = (1/p)(\partial U'_w/\partial T)$ für die Ladung $E$. Endzustand:

$$T, \quad E, \quad \varphi, \quad v - \frac{e}{p}\frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT, \quad C_0.$$

Nach dem sechsten Act ist nun $A$ völlig in seinem Anfangszustande, und in $G$ unterscheidet sich nur noch $v$ von seinem Anfangswerth. Da aber die Energie von $G$ nicht von $v$ abhängt, hat $G$ dieselbe Energie wie zu Anfang. (Wir können noch $v$ durch eine isothermische Ausdehnung des Gases auf seinen Anfangswerth zurückbringen, indem wir das Reservoir $R_1$ von $A$ ablösen, mit $G$ in Verbindung setzen und dann das Gas isothermisch ausdehnen. Dabei wird aus $R_1$ die Wärmemenge $e(\partial^2 U'_w/\partial E \partial T)\partial T$ entnommen und zur Ueberwindung der äusseren Kräfte verbraucht. Der Process hat aber keinen Einfluss auf $A$ mehr, weil $R_1$ von $A$ isolirt ist.) Nach dem ersten Grundsatz muss also die Summe der äusseren Arbeiten für die sechs Acte, vermindert um die Energiezunahmen derselben sechs Acte, gleich sein der beim Process erzeugten Wärme $w$. Summirt man die obigen Gleichungen entsprechend diesem Satz, so findet sich:

$$w = e\left[\frac{d\varphi}{dT} dT + \frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT\right]. \tag{6}$$

Andererseits können wir durch directe Betrachtung der Arbeiten, welche beim Uebergang von $e$ auf $G$, beim Durchgang durch $A$ und beim Rückgang auf $A$ geleistet werden, eine zweite Wärmebilanz aufstellen, die folgendermassen lautet:

Das Quantum $e$ geht, um aus $A$ an die Oberfläche von $G$ zu treten, bei der Temperatur $T$ aus dem Zustand innerer Electricität in den Zustand der Oberflächenladungen über. Dabei nimmt seine Energie zu um $(\partial U'_w/\partial E - \partial U'_i/\partial E)e$, also nimmt sie ab um:

$$w_1 = -e\left(\frac{\partial U'_w}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E}\right)$$

für die Temperatur $T$. Die Wärmemenge $w_1$ erscheint also an dem Oberflächenbezirke, wo der Uebergang aus dem einen in den anderen Zustand stattfindet, d. h. der Hauptsache nach auf dem Zuleitungsdraht und auf der Oberfläche von $G$.

Beim Rückgang von $e$ auf $A$ findet der umgekehrte Process statt, $e$ geht aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand über, und zwar bei der Temperatur $T + dT$; dabei wird die Wärmemenge:

$$w_2 = + e\left[\frac{\partial U'_e}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_e}{\partial E \partial T} dT - \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT\right]$$

frei; diese findet sich wieder auf der Oberfläche von $G$ und auf dem Draht.

Die Vorgänge in $A$ reduciren sich nun offenbar darauf, dass $e$ einmal durch Leitung vom warmen zum kalten Ende von $A$ hintransportirt wird. Am warmen Ende von $A$ hat $e$ die nicht electrostatische Energie:

$$e\left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT\right),$$

am kalten hat es: $$e\frac{\partial U'_i}{\partial E}.$$

Die Differenz:

$$w_3 = e\frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT$$

muss als Wärme in $A$ zum Vorschein kommen.

Ferner ändert sich beim Durchgang durch $A$ das Potentialniveau von $e$ um $\delta\varphi = -(d\varphi/dT)dT$; dabei leisten die electrostatischen Kräfte von $e$ die Arbeit:

$$w_4 = -e\,\delta\varphi = e\frac{\partial \varphi}{\partial T} dT,$$

die wieder als Wärme erscheint. Die Summe der vier Grössen $w_1$ bis $w_4$ muss die beim Process in und auf $A$, resp. auf dem Zuleitungsdraht erzeugte Wärme sein. Dieselbe ist:

$$w = e\frac{d\varphi}{dT} dT + e\frac{\partial^2 U'_e}{\partial E \partial T} dT \tag{7}$$

in genauer Uebereinstimmung mit (6). Diese Uebereinstimmung findet statt, welche Werthe man auch für $\partial U'_i/\partial E$

und $\partial U'_e/\partial E$ annehmen möge. Wir erhalten also vorläufig nichts weiter als das anscheinend unfruchtbare, in Wirklichkeit aber wichtige Resultat: „Der Lorentz'sche Process lässt die Wärmecapacität der Electricität völlig unbestimmt." Man erhält übereinstimmende Gleichungen, wenn man die Differentialcoëfficienten $\partial U_i/\partial E$ und $\partial U'_e/\partial E$ als ganz beliebige Functionen von $T$ ansieht.

(Anmerkung. Ich gebrauche den Namen „Wärmecapacität" der Electricität für $\partial^2 U'/\partial E \partial T$, um nicht mit dem W. Thomson'schen Ausdruck „specifische Wärme der El." in Collision zu gerathen. Es wird sich nämlich später zeigen, dass die Wärmecapacität der Electricität wahrscheinlich etwas ganz anderes ist als Thomson's Grösse $\sigma$.)

Wir können nun aber durch einfache Ueberlegung a priori einen vorläufigen, wahrscheinlichen Aufschluss über $\partial U'_e/\partial E$ und $\partial U'_i/\partial E$ erhalten. Steckt eine Ladung in einem Isolator, so hat sie keine Beweglichkeit von einem Molecül zum anderen, also wahrscheinlich auch keine andere Bewegung als diejenige, die sie etwa dadurch erhält, dass sie an den thermischen Schwingungen der ponderablen Molecüle des Isolators theilnimmt. Da nun ferner wahrscheinlich ist, dass die „Masse" (der Trägheitscoëfficient) der Electricitätstheilchen sehr klein gegen die Masse der ponderablen Molecüle sei, so folgt, dass die lebendige Kraft der Electricität in Isolatoren verschwindet, weil die Electricität daselbst sich nicht schneller bewegt als die ponderablen Molecüle. Da nun aber eine Oberflächenladung, wie oben gezeigt wurde, wesentlich in dem Isolator steckt, der das „geladene" Metall umgibt, so folgt weiter, dass wahrscheinlich:

$$\frac{\partial^2 U'_e}{\partial E \partial T} = 0 \tag{8}$$

ist, wenigstens mit derselben Annäherung, womit der Isolator, in den die Oberflächenladung eindringt, ein vollkommener Isolator ist.

Anders steht es um metallische Leiter. Legen wir, um eine bestimmte Vorstellung zu haben, W. Weber's Stoff-

hypothese zu Grunde, so ist anzunehmen, dass in den Metallen Electricitätsatome enthalten sind, die sich wenigstens zum Theil planetarisch frei zwischen den ponderablen Molecülen des Metalls bewegen. Da ist nun ganz wohl denkbar, dass diese freien electrischen Theilchen einen merklichen Antheil an der Wärmeenergie des Metalls haben; denn wenn das Princip der Gleichheit von Action und Reaction auch nur in entfernter Annäherung erfüllt ist, so müssen die freien Electricitätstheilchen in eben dem Maasse, wie sie leichter sind, als die ponderablen Molecüle, eine bedeutende lebendige Kraft besitzen. (Eine andere, allgemeinere Auffassung der „Wärmecapacität der Electricität" wird unten angedeutet.) $\partial^2 U_i'/\partial E \partial T$ und $\partial U_i'/\partial E$ können also in den Metallen ganz wohl recht merkliche Werthe haben.

Mit Gl. (8) reducirt sich Gl. (3) auf:

(9) Wahrscheinlich ist: $w = e(\varphi_a - \varphi_b)$.

Dass damit das ganze Gebäude der Lorentz'schen Schlüsse zusammenstürzt, ist klar; aber es bedarf dazu der Gl. (9) nicht. Es genügt vielmehr die Gl. (3) mit den Theilgleichungen (5), um zu zeigen, dass man aus Gl. (3), der berichtigten Gl. (2), allein nichts über den eigentlichen Vorgang in der Contactfläche $A/B$ erschliessen kann, dass also alle diejenigen Schlüsse, welche bei Lorentz auf den § 16 folgen, unrichtig sind. Brauchbar bleibt nur der § 16 und die vorangegangene Klarstellung der Grundlagen.

Aus Gl. (9) ist nun aber nicht der Schluss zu ziehen: „Die Wärmemenge $e(\varphi_a - \varphi_b)$ wird im Contactpunkt entwickelt, und die Clausius'sche Theorie ist allein richtig"; denn wenn $\partial U_i'/\partial E$ einen merklichen Werth hat, stellt $e(\varphi_a - \varphi_b)$ nicht vollständig die im Contactpunkt erscheinende Wärme dar; der einzige zulässige Schluss heisst vielmehr: Der Lorentz'sche Uebertragungsprocess liefert an sich keinen Aufschluss über das Verhalten der Electricität im Contact; er ist unbrauchbar, weil er einen wenigstens möglichen Theil der Contactwärme verdeckt. Soll ein Process für die Theorie brauchbar sein, so darf in

demselben kein Uebergang der transportirten Electricität aus dem Innern auf die Oberfläche der Leiter und umgekehrt vorkommen, weil offenbar bei jedem derartigen Uebergang die Wärmecapacität der inneren Electricität aus der Rechnung verschwindet. Der Transport der Electricität muss also blos durch gewöhnliche Leitung im Innern des Contacts erfolgen, d. h. das Normalinstrument, an dem die Theorie entwickelt werden muss, ist das gewöhnliche Thermoelement.

Für dieses sind nun die Lorentz'schen Rechnungen trotz der oben gegen sie gemachten Einwürfe keineswegs werthlos. Der Uebertragerprocess gestattet zwar nicht, wie Lorentz es gethan hat, einen bestimmten Schluss auf die Existenz endlicher Werthe von $\partial U'/\partial E$ zu ziehen, wohl aber gestattet er, wenn man willkürlich annimmt, $\partial U_i'/\partial E$ habe von Null verschiedene Werthe, anzugeben, in welcher Art diese Werthe $\partial U_i'/\partial E$ in die Wärmeentwicklung an Contactstellen eingehen. Die betreffenden Schlüsse sind im Obigen schon enthalten; doch ist es zweckmässig, sie hier noch einmal hervorzuheben:

a) Gegeben sei ein Contact $A/B$ zwischen zwei verschiedenen Metallen von gleicher Temperatur. Mittelst des Lorentz'schen Processes treiben wir das Quantum $e$ durch die Berührungsfläche. Die Wärmemenge, welche an allen beim Process betheiligten Körpern frei wird, ist nach Gl. (3):

$$w = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_\omega'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b\right].$$

Von dieser Wärmemenge lässt sich derjenige Antheil, der an den äusseren Oberflächen der thätigen Körper erscheint, angeben, und es lässt sich auch behaupten, dass er auftreten muss, sobald die $\partial U_i'/\partial E$ einen angebbaren Werth haben; mag nämlich $\partial U_\omega'/\partial E$ gleich oder nicht gleich Null sein, jedenfalls vermindert sich die Energie von $e$ um:

$$e\left(\frac{\partial U_\omega'}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E}\right),$$

wenn $e$ ohne Mitwirkung einer angebbaren Potentialdifferenz von der Oberfläche eines Körpers in sein Inneres übergeht,

und vice versa. An den Oberflächen wird also diejenige Wärmemenge frei, welche in Gl. (5) als $w_2$ beziffert ist:

$$w_2 = e\left[\left(\frac{\partial U_a'}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_a'}{\partial E} - \frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b\right].$$

Dann folgt aber weiter, dass die wahre Wärmeentwickelung in der Contactfläche $A/B$ dargestellt wird durch $w - w_2$ oder:

$$(I) \qquad w_1 = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U_i'}{\partial E}\right)_b\right].$$

b) Handelt es sich um einen Contact zwischen zwei verschieden temperirten Stellen eines und desselben Metalls, so ergibt sich mittelst ganz analoger Schlüsse aus Gl. (6) und den vorbereitenden Aufstellungen zu Gl. (7), dass $e$ im Contact $\tau/\tau + d\tau$ die Wärme entwickelt:

$$e\left[\frac{d\varphi}{dT} + \frac{\partial^2 U_i'}{\partial E \partial T}\right] \partial T.$$

In beiden Fällen, ad a) wie ad b) hängt also die im Contact entwickelte Wärme nicht ausschliesslich von der dort gegebenen Potentialdifferenz ab, sondern gleichzeitig von der Aenderung der Grösse $e\,\partial U_i'/\partial E$, welche beim Ueberschreiten der Contactfläche eintritt. In diesem Satz tritt der Werth des Lorentz'schen Verfahrens zu Tage.

Man bemerkt leicht, dass Gl. (I) im Grunde genau das aussagt, was Lorentz in die Gl. (2) hineininterpretirt hat, indem er fälschlich annahm, das $U'$ der Gl. (2) sei $U_i'$. Nur wissen wir jetzt, dass die Gl. (I) nicht mit Hülfe von Lorentz'schen Uebertragungsprocessen weiter verfolgt werden darf, sondern blos mit Verwendung von Thermoelementen, in denen die strömende Electricität nicht auf die Oberflächen übergeht. Und infolge der Beachtung dieses Umstandes werden wir zu Resultaten kommen, die von den Lorentz'schen wesentlich abweichen. Insbesondere wird sich herausstellen, dass die neue Theorie nur eine Verallgemeinerung der Clausius'schen ist, und, wie diese, auf den Satz hinausläuft: „Zwei verschieden temperirte Stellen eines und desselben Metalls verhalten sich gegen einander wie zwei Stücke von verschiedenem Metall."

§ 3. Die Theorie des Thermoelements wollen wir jetzt entwickeln mit der Grundannahme:

I. „Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass die Electricität in metallischen Leitern einen endlichen Antheil an der Wärmeenergie der Leiter hat."

Unsere frühere Grösse $\partial U_i'/\partial E$ ist dann, wenn wir uns vorläufig unitarisch ausdrücken (nähere Erklärung folgt weiter unten) der Antheil, den eine strömungsfähige Electricitätseinheit an der Wärmeenergie des betreffenden Leiters hat; wir bezeichnen $\partial U_i'/\partial E$ von nun an durch den einfachen Buchstaben $c$.

Zunächst betrachten wir ein Thermoelement aus den Metallen $A$ und $B$, welches an der einen Contactstelle (1) die Temperatur $T$, an der anderen (2) die Temperatur $T + dT$ hat. In einem solchen Thermoelement fliesst, abgesehen von den rein thermoelectrischen Vorgängen ein nicht umkehrbarer Wärmestrom von der heissen zur kalten Löthstelle. Diesem gemäss stellen wir zuvörderst folgende Erwägung an:

Betrachtet werde ein thermodynamischer Process, der aus zwei Classen von Theilprocessen besteht. Die eine Classe sei ein umkehrbarer Kreisprocess oder eine beliebige Reihe von umkehrbaren Kreisprocessen, die andere Classe sei irgend eine Reihe von nicht umkehrbaren Vorgängen. Es werde vorausgesetzt, dass wir die Elemente aller umkehrbaren Processe kennen. Bei irgend einem Vorgange, der in den Gesammtprocess eingeht, werde die Wärmemenge $dQ$ bei der Temperatur $T$ aus Arbeit erzeugt. Dann lautet das Carnot'sche Princip in der Clausius'schen Fassung:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0, \tag{10}$$

wo das Gleichheitszeichen nur für den Fall gilt, dass die nicht umkehrbaren Vorgänge verschwinden. Die Gleichung lässt sich noch bestimmter fassen. Wir bezeichnen mit $dQ_1$ die Wärmemengen, welche ihren Ursprung den umkehrbaren Theilprocessen der ersten Classe verdanken, und mit $dQ_2$ diejenigen, welche bei den nicht umkehrbaren Processen der zweiten Classe zum Vorschein kommen. Dann kann man statt (10) schreiben:

$$(11)\quad \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_2}{T}, \qquad (12)\quad \int \frac{dQ_1}{T} = 0.$$

Beweis: Die erste dieser Gleichungen zieht offenbar die zweite nach sich und umgekehrt, wir brauchen also nur eine zu beweisen. Irgend ein Kreisprocess der ersten Classe muss nun offenbar die Eigenschaft haben, dass $dQ_1$ für seinen Verlauf ein und dieselbe Function von $T$ und den anderen Grundvariablen bleibt. Denn wäre das nicht der Fall, so müssten in ihm Operationen von qualitativ verschiedener Art vorkommen, die einander nicht in der Art aufheben könnten, dass der Anfangszustand wieder hergestellt würde. Besteht z. B. ein Theil eines Kreisprocesses darin, dass ein Gas ausgedehnt wird, so muss der zweite Theil dahin resultiren, dass das Gas wieder zusammengepresst wird, und es kann an die Stelle dieser Zusammendrückung nicht ein Process von anderer Art, z. B. eine Magnetisirung des Gases treten. Für Ausdehnung und Zusammendrückung aber ist $dQ$ ein und dieselbe Function der Grundvariablen $T$, $p$, etc., wenn auch natürlich die Grundvariablen selbst bei der Ausdehnung einen anderen Werth haben können, als bei der Zusammenpressung. Fassen wir nun das Carnot'sche Princip in die Zeuner'sche Form: „Die Temperatur ist der integrirende Divisor der bei umkehrbaren Operationen erzeugten Wärme", so folgt, dass für jeden einzelnen Kreisprocess der ersten Classe jedes $dQ_1/T$ ein genaues Differential, und dass für die Theilvorgänge, aus denen der einzelne Kreisprocess sich zusammensetzt, $dQ_1/T$ ein und dieselbe Function der Grundvariablen ist. Daraus folgt aber, dass $\int dQ_1/T$ für jeden einzelnen Kreisprocess zu Null wird, weil derselbe sämmtliche Grundvariablen wieder auf ihre Anfangswerthe zurückführt, ganz einerlei, ob ausser dem $dQ_1$ noch andere $dQ_2$ existiren oder nicht. Damit ist aber Gl. (12) und mit ihr auch Gl. (11) bewiesen.

Gl. (12) sagt nun aber: Wenn ein umkehrbarer Kreisprocess und ein nicht umkehrbarer Process an ein und demselben Körpersystem einander superponirt sind, so kann man auf den ersten Process allein den zweiten Satz der Thermo-

dynamik anwenden, gerade so, als ob der zweite Process nicht existirte.

Man bemerkt leicht, dass dieser Satz der ganzen angewandten Thermodynamik bereits zu Grunde liegt — jedermann berechnet z. B. die Vorgänge in einer realen Dampfmaschine in der Art, dass er die Wärmeleitung für die Rechnung von den umkehrbaren Processen des Motors absondert. Für uns besagt der Satz (12): 1) dass die von W. Thomson und Clausius eingeführte Behandlung des Thermoelementes berechtigt war, 2) dass wir gleichfalls den Strom der geleiteten Wärme im Thermoelement neben den umkehrbaren Processen des Elementes herlaufen lassen können, ohne uns um ihn zu kümmern. Zu berücksichtigen wäre er nur, wenn wir einen selbständigen Grund für die Annahme hätten, dass die thermoelectrische Action von der Geschwindigkeit der Wärme in den Leitern abhinge; wenn das aber der Fall wäre, dann müsste es möglich sein, durch asymmetrische Erwärmung eines homogenen Drahtes einen Thermostrom zu erzeugen, und das ist bekanntlich nicht möglich.

Durch unser Thermoelement gehe ein Strom von der Intensität $J$ in der Richtung von $A_1$ nach $B_1$. Derselbe transportirt in der Zeiteinheit das Quantum $J$ durch die Löthstelle (1). Ist nun $\varphi_a$ das Potentialniveau von $A$ bei der Temperatur $T$, $\varphi_b$ dasjenige von $B$, so erzeugt die Potentialänderung an $J$ die Arbeit:

$$J(\varphi_a - \varphi_b),$$

welche als Wärme zum Vorschein kommt. Ist zugleich $c_a$ die specifische Wärmeenergie der Electricität in $A$ und $c_b$ die in $B$, so verliert die Electricität beim Durchgang durch die Löthstelle die Energie:

$$J(c_a - c_b),$$

und diese muss gleichfalls an der Löthstelle als Wärme erscheinen. Also wird die gesammte Wärmeproduction in (1):

$$w_1 = J[\varphi_a + c_a - (\varphi_b + c_b)]. \tag{13}$$

Zu weiterer Vereinfachung setzen wir noch für jedes Metall:

(14) $\varphi + c = \chi$, dann wird (13):

(15) $w_1 = J(\chi_a - \chi_b)$,

und $\chi$ ist eine Temperaturfunction, da sowohl $\varphi$ wie $c$ Temperaturfunctionen sind. An der warmen Löthstelle wird die Wärmemenge:

(16) $$w_2 = -J\left[\chi_a + \frac{\partial \chi_a}{\partial T} dT - \left(\chi_b + \frac{\partial \chi_b}{\partial T} dT\right)\right]$$

producirt;

(17) $$-(w_1 + w_2) = J\left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} dT - \frac{\partial \chi_b}{\partial T} dT\right)$$

ist die Wärmemenge, welche in beiden Löthstellen zusammen verbraucht wird, d. h. nach dem ersten Grundsatz, es ist das Quantum, welches als Joule'sche Wärmeentwickelung auf dem Kreise zum Vorschein kommt, wenn $J$ der von dem Element selbst erzeugte Strom ist. Ist $R$ der Widerstand des Gesammtkreises, so ist demnach:

(18) $$J\left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T}\right) dT = J^2 R \quad \text{oder:}$$

(19) $$\left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T}\right) dT = JR = dE,$$

wenn $dE$ nunmehr die electromotorische Kraft des Gesammtkreises bezeichnet. Dabei ist die Wärmemenge, welche von der warmen zur kalten Löthstelle übertragen wird:

$$J(\chi_a - \chi_b).$$

Der Strom fliesst also in der von uns angenommenen Richtung, wenn $\chi_a > \chi_b$, und der zweite Grundsatz liefert die Gleichung:

(20) $$\frac{J\left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T}\right) dT}{J(\chi_a - \chi_b)} = \frac{dT}{T} \quad \text{oder:}$$

(21) $\chi_a - \chi_b = T\varepsilon$, (22) $dE = \varepsilon\, dT$,

wo $\varepsilon$ eine Constante ist. Die Existenz einer thermoelectrischen Spannungsreihe beweist, dass $\varepsilon$ aufgefasst werden darf als die Differenz zweier Grössen $\alpha$ und $\beta$, von denen die erste blos durch das Metall $A$, die zweite blos durch $B$ bestimmt ist. Wir können also auch schreiben:

(23) $\chi_a - \chi_b = (\alpha - \beta)\,T,$ (24) $E = (\alpha - \beta)\,dT.$

Man sieht sofort, dass die hier aufgestellten Grundgleichungen des unendlich schwachen Thermoelementes vollständig mit den Clausius'schen übereinstimmen, wenn man in diesen die Potentialfunction durch unser $\chi$ ersetzt.

Aus Gl. (21) folgt, dass die electromotorische Kraft eines Thermoelementes eine lineare Function der activen Temperaturdifferenz sein muss. Diesen Satz bestätigt die Erfahrung nicht. In der That ist bei Aufstellung der Gl. (18) und demgemäss auch für alle folgenden Gleichungen implicite die Annahme gemacht, dass die electromotorische Kraft der Kette blos in den Löthstellen ihren Sitz habe. Die Erfahrung weist somit darauf hin, dass diese Annahme falsch ist; Gl. (18) bis (24) sind demnach ungenau, und wenn man eine Theorie haben will, die für beliebige Temperaturgrenzen tauglich sein soll, so muss statt Gl. (18) eine neue Grundgleichung gebildet werden mit der Annahme, dass nicht blos die Löthstellen, sondern auch diejenigen Stellen, in denen kaltes und warmes Metall derselben Art einander berühren, reversible Wärme entwickeln, wenn ein Strom durchgeht. Dann haben wir Folgendes: Der Strom $J$ erzeugt in der Löthstelle (1) gemäss Gl. (15) die Wärmemenge:

(15) $$w_1 = J(\chi_a - \chi_b).$$

In der heissen Löthstelle (2) erzeugt derselbe:

(16) $$w_2 = -J\left(\chi_a - \chi_b + \frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b)\,dT\right).$$

Ausserdem geht er im Metall $B$ von der kalten zur warmen, im Metall $A$ von der warmen zur kalten Löthstelle hin. Die Wärmemenge, welche der Strom Eins in irgend einem Metall beim Durchgange von der Temperatur $T+dT$ zur Temperatur $T$ erzeugt, können wir willkürlich mit $\sigma\,dT$ bezeichnen, wo $\sigma$ eine unbekannte Temperaturfunction; dann erzeugt $J$ in $B$ das Quantum Wärme:

(25) $$w_3 = -J\sigma_b\,dT \quad \text{und in } A\text{:}$$

$$w_4 = J\sigma_a\,dT.$$

Die gesammte reversible Wärmeerzeugung ist also:

$$w = -J\left[\frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b) + \sigma_b - \sigma_a\right] dT. \tag{27}$$

Da diese entgegengesetzt gleich der Joule'schen Wärmeerzeugung sein muss, wenn $J$ der Strom ist, der aus der electromotorischen Kraft des Elementes selbst hervorgeht, so folgt, analog Gl. (19):

$$dE = \frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b)\, dT + (\sigma_b - \sigma_a)\, dT. \tag{28}$$

Ferner ergibt der zweite Grundsatz nach Weglassung des Factors $J$ mit den Gleichungen (15), (16), (25), (26):

$$\frac{\chi_a - \chi_b}{T} - \frac{\chi_a - \chi_b + \frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b)\, dT}{T + dT} + \frac{\sigma_a - \sigma_b}{T} dT = 0, \tag{29}$$

d. i. mit Weglassung der Grössen zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b) - \frac{\chi_a - \chi_b}{T} = \sigma_a - \sigma_b. \tag{30}$$

Das ist, wie der Leser schon bemerkt haben wird, Sir W. Thomson's Grundgleichung, da $\chi_a - \chi_b$ die electromotorische Differenz der Löthstelle von der Temperatur $T$ ist. Damit ist klar, dass man die ganze Thomson'sche Theorie erhält, wenn man die Formeln in derselben Weise wie Thomson weiter verfolgt. In der That muss die Thomson'sche Theorie sich jeder Deutung der „electromotorischen Differenzen" anpassen, weil sie gar keine Nebenannahme über dieselben macht.

Wir können nun aber auch die Theorie in folgender Weise weiter entwickeln: Da Gl. (30) für ganz beliebige $A$ und $B$ gelten muss, zerlegt sie sich in die beiden Theile:

$$\sigma_a = \frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\chi_a}{T}, \qquad \sigma_b = \frac{d\chi_b}{dT} - \frac{\chi_b}{T}$$

oder kürzer, es ist für jeden Stoff bei passender Bestimmung der willkürlichen Constante, die in $\chi$ enthalten ist:

$$\sigma = \frac{\partial \chi}{\partial T} - \frac{\chi}{T}. \tag{31}$$

Demnach entwickelt der Strom $J$:
im Contact $A/B$ die Wärmemenge $J(\chi_a - \chi_b)_T$,
auf dem Drahte $A$ an der Stelle $T/(T + dT)$ die Wärme $\left((\partial \chi_a/\partial T) - (\chi_a/T)\right) J\, dT$.

Wir können nun willkürlich setzen:

(32) $$\chi_a = \alpha T \text{ und ebenso } \chi_b = \beta T,$$

wo $\alpha$ und $\beta$ zwei Temperaturfunctionen sind, deren Definition eben durch die vorstehenden Gleichungen gegeben ist. Dann entwickelt $J$:

im Contact $A/B$ die Wärme $J(\alpha - \beta) T$,

auf dem Drahte $A$ an der Stelle $T/(T + dT)$ die Wärme:

$$J dT\left(\frac{\partial(\alpha T)}{\partial T} - \alpha\right) \text{ oder } JT\frac{\partial \alpha}{\partial T} dT \text{ oder kürzer } JT d\alpha.$$

Betrachten wir also ein Thermoelement $(AB)$, dessen Löthstelle (1) die Temperatur $T_1$, (2) die Temperatur $T_2$ hat, so ist die gesammte Wärmeentwickelung auf diesem $W$, wenn der Strom in (1) von $A$ nach $B$ geht, und:

(33) $$\frac{W}{J} = T_1(\alpha_1 - \beta_1) - \int_{T_1}^{T_2} T d\beta + T_2(\beta_2 - \alpha_2) - \int_{T_2}^{T_1} T d\alpha.$$

$-W/J$ ist zugleich die electromotorische Kraft $E$ des Elementes.

Hieraus folgt durch Differentiation nach $T_2$:

(34) $$\frac{\partial E}{\partial T_2} = \alpha_2 - \beta_2,$$

wobei $\partial E/\partial T_2$ in der Richtung von $B$ nach $A$ hin gerechnet ist, da ja dies die Richtung des Stromes in der zweiten Löthstelle ist. An derselben Löthstelle erzeugt der Strom $J$, der von $B_2$ nach $A_2$ geht, die Peltier'sche Wärme:

(35) $$\Pi = -J(\alpha_2 - \beta_2) T_2, \text{ also:}$$

(36) $$\Pi = -JT\frac{\partial E}{\partial T}.$$

Die Gleichungen (33), (34), (35) haben genau dieselbe Form, wie die Gleichungen meiner früheren, der erweiterten Clausius'schen Theorie.[1]) Man kann dieselben auch direct ableiten, ich habe aber den Umweg über die Thomson'sche Theorie vorgezogen, um zu zeigen, dass die Formeln (32) bis (35) sich nur in der Form, aber keineswegs im Inhalt von

1) Budde, Wied. Ann. 21. p. 277. 1884.

den Formeln der Thomson'schen Theorie unterscheiden. So führen sie denn auch zu der Thomson'schen Schlussgleichung (36). Und diese Identität des Inhaltes bleibt bestehen, welche Annahme man auch über $c$ machen möge; denn beide Formelsysteme enthalten nur die Grössen $\chi$ und $d\chi/dT$, ohne dass $\varphi$ und $c$ jemals getrennt in ihnen aufträten. Man kann also nach Belieben die Thomson'sche oder meine Darstellung der thermoelectrischen Erscheinungen benutzen; nur ist in der letzteren die Grösse $\chi$ nicht mehr schlechthin eine Potentialfunction, sondern eine Summe $\varphi+c$, Potentialfunction plus thermischer Energie der strömungsfähigen Electricitätseinheit. Da $\chi$ in der neuen Theorie dieselbe Rolle spielt, wie die „thermoelectrische Potentialfunction" in der alten, so nenne ich $\chi$ kurz die „thermoelectrische Kräftefunction".

Zur Vervollständigung ist nun noch anzugeben, wie gross die Differenz der thermoelectrischen Kräftefunctionen zwischen den beiden Enden eines homogenen Drahtes ist, wenn diese Enden die Temperaturen $T_1$ und $T_2$ haben. Der Unterschied ist offenbar[1]):

$$\chi_2 - \chi_1 = T_2 a_2 - T_1 a_1. \tag{37}$$

§ 4. Wir haben im Vorstehenden in der That eine neue Theorie der Thermoelectricität gewonnen. Dieselbe passt sich der Thomson'schen Theorie vollkommen an, geht aber insofern über dieselbe hinaus, als sie die Entstehung der Peltier'schen Wärme auf eine bestimmte Ursache, nämlich auf die Existenz der Functionen $\chi$ zurückführt. Dabei steht sie der älteren, von mir aus der Clausius'schen Grundgleichung abgeleiteten Theorie so nahe, dass man sämmtliche Formeln der letzteren auf sie anwenden kann. Nur ist

1) In meiner oben citirten Abhandlung habe ich im Vorbeigehen gesagt, der Potentialunterschied zwischen dem warmen und dem kalten Ende eines homogenen Drahtes sei $\int_{T_1}^{T_2} T\,d\alpha$. Das war unrichtig, auch von meinem damaligen Standpunkte aus. $\int T\,d\alpha$ ist die auf dem Drahte $A$ entwickelte reversible Wärme; der Potentialunterschied aber wird auch nach der alten Theorie, in der $c = 0$ gesetzt ist, $\chi_2 - \chi_1$, also die obige Grösse $T_2 a_2 - T_1 a_1$.

dabei unter $\chi$ nicht nothwendig eine reine Potentialfunction $\varphi$, sondern eine Summe $\varphi + c$ zu verstehen. Das Verhältniss der beiden Grössen $\varphi$ und $c$ bleibt bis jetzt völlig unbestimmt.

Gerade in dieser Unbestimmtheit liegt der wichtige neue Aufschluss, den die Untersuchung gibt. Aus ihr geht hervor: es ist nicht erforderlich, dass die „electromotorische Kraft" einer Contactstelle nothwendig eine Potentialdifferenz sei. Macht man die Annahme, dass die Electricität einen specifischen Antheil an der Wärmeenergie der Metalle habe, so ist der Begriff „electromotorische Kraft eines Metallcontactes" verschieden von dem Begriffe „Potentialdifferenz des Contactes"; die electromotorische Kraft des Contactes ist dann die Summe aus Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ und thermisch-electrischer Energiedifferenz $c_a - c_b$.

Dieser Satz kann vielleicht eine bedeutende Wichtigkeit für die Electricitätslehre bekommen; ehe ich aber auf seine Anwendung eingehe, sind noch einige Bemerkungen nachzutragen.

Zunächst ist zu untersuchen, was $c$ darstellt, wenn man sich den Electricitätsstrom dualistisch vorstellt, ohne eine specialisirende Annahme von der Art, wie W. Weber und Neumann sie gemacht haben (siehe unten), hinzuzufügen. Wir wollen dabei, wie bisher, die Weber'sche Vorstellung vom Aggregatzustand der Electricität in Metallen zu Grunde legen.[1])

1) Die im Text gegebenen Betrachtungen lassen sich auch anstellen mit der allgemeineren Annahme, dass die electrischen Wirkungen eines Molecüls von einer zur Zeit nicht vorstellbaren, unbekannten Eigenthümlichkeit desselben abhängen, wenn man nur annimmt, diese Eigenthümlichkeit sei an einen gewissen specifischen Antheil der lebendigen Kraft des Molecüls geknüpft. Es ist dabei auch denkbar, dass der Antheil der lebendigen Kraft, welcher einer von beiden Electricitäten, z. B. den $+e$, entspricht, negativ sei, d. h. dass ein mit $+e$ behaftetes Molecül weniger lebendige Kraft besitzt, als ein nicht electrisches. Auch dann kann die Weber'sche Hypothese noch immer als ein Bild für den wirklichen Vorgang in Metallen benutzt werden, man muss nur die Möglichkeit zulassen, dass eine der beiden Grössen $M_a$ und $N_a$, die im Text eingeführt werden, in sich negativ sein könne. Die Rechnung wird durch eine derartige Annahme nicht gestört.

Gegeben seien die einander berührenden Metalle $A$ und $B$. Zur Zeit $t$ gehe der Strom $J$ durch dieselben. Dies $J$ wird dann z. B. in $A$ aus zwei Theilströmen bestehen, die $m_a J$ und $n_a J$ sind, wo $m$ und $n$ zwei echte Brüche von der Eigenschaft $m + n = 1$ sind; der erste Theilstrom $m_a J$ führt die strömungsfähige positive, der zweite, $n_a J$, die strömungsfähige negative Electricität in $A$ fort. Dabei können $m$ und $n$ in $B$ andere Werthe haben als in $A$, wo dann in $B$ die beiden Theilströme $m_b J$ und $n_b J$ existiren. Es liege $B$ „rechts" von $A$, und der Strom $J$ gehe von $A$ nach $B$ hin. Der Strom $J$ führt dann in $A$ während der Zeiteinheit die Quantität $m_a J$ von positiver Electricität durch irgend einen Querschnitt in der Richtung von links nach rechts und die Quantität $-n_a J$ von negativer Electricität von rechts nach links. Der Grundannahme gemäss schreiben wir den Theilchen $\pm e$, aus welchen die Quanta $m_a J$ und $n_a J$ bestehen, eine endliche, wenn auch kleine Masse zu. Es sei $M_a J$ die Masse der positiven Quantität $+ m_a J$, und $N_a J$ die Masse der negativen Quantität $- n_a J$.

Der Strom $J$, aus dem Inneren von $A$ kommend, liefert in der Contactfläche in der Zeiteinheit:

die Masse $M_a J$ von positiver Electricität

ab und nimmt die Masse $N_a J$ von negativer Electricität fort, d. h. er liefert ab:

die Masse $-N_a J$ von negativer Electricität.

Der Strom, welcher von der Contactfläche aus in $B$ eindringt, nimmt entsprechend von der Contactfläche fort die Massen:

$M_b J$ von positiver, und $-N_b J$ von negativer Electricität.

Es sammelt sich also in der Zeiteinheit in der Contactfläche $A/B$ an die Masse:

$(M_a - M_b) J$ von positiver,

$(N_b - N_a) J$ von negativer Electricität.

Ist der Strom im ganzen Verlauf der Leitung gleich stark, so hat $J$ in beiden vorstehenden Ausdrücken den-

selben Werth. Die angesammelten Grössen repräsentiren die Quantitäten:

$(m_a - m_b)J$ von positiver,
$(n_a - n_b)J$ von negativer El.

Da die Bedingung $m + n = 1$ für beide Körper gilt, so ist identisch:

$$m_a - m_b = -(n_a - n_b),$$

also findet keine Ansammlung von freier Electricität in der Contactfläche statt. Sind aber die beiden Bedingungen:

(35) $$m_a = m_b, \qquad n_a = n_b$$

nicht einzeln erfüllt, so tritt in der Contactfläche $A/B$ eine (positive oder negative) Ansammlung von neutraler Electricität ein; denn dort kommt in der Zeiteinheit die Quantität $(m_a - m_b)J$ von positiver und die Quantität $(n_a - n_b)$ von negativer Electricität an, welche letztere dem absoluten Werth nach eben so gross ist, wie erstere; beide verbinden sich also zu neutraler Electricität und werden in $A/B$ angehäuft.

Was eine solche Ansammlung von neutraler Electricität bedeutet, das würden wir deutlich übersehen können, wenn $A$ und $B$ Electrolyte wären. Denken wir uns z. B. einen Augenblick lang $A$ als Kupfersulfatlösung, $B$ als Zinksulfatlösung. Wenn dann $M_a > M_b$ ist, so kommen in der Zeiteinheit mehr Kupferatome von links nach rechts in der Contactfläche an, als Zinkatome fortgehen; zugleich kommt von rechts, da nun auch $N_b > N_a$ sein muss, eine grössere Zahl von $SO_4$, als links fortgenommen wird. Also bildet sich in der Contactfläche eine Ansammlung von $CuSO_4$, indem die überschüssigen Cu sich mit den ihnen an Zahl gleichen $SO_4$ verbinden. Diese Ansammlung von $CuSO_4$ repräsentirt zugleich unsere Ansammlung von neutraler Electricität, da ja die Cu positive, die $SO_4$ negative Electricität mit sich führen. Der Process fällt offenbar unter den Begriff „Wanderung der Ionen." Klar ist, dass er einen Diffusionsvorgang einleitet, der dahin strebt, die überschüssigen $CuSO_4$ über die ganze Lösung zu vertheilen, und dass der Strom erst wirklich stationär wird, wenn dieser Diffusionsvorgang sich mit den übrigen Processen in der Flüssigkeit ins Gleichgewicht ge-

setzt hat, so dass alle zusammen den chemischen Bestand des Electrolyten nicht mehr verändern.

In Metallen haben wir keine so ganz bestimmte Vorstellung davon, was eine (positive oder negative) Ansammlung von neutraler Electricität bedeutet. Es wird aber jedenfalls erlaubt sein, nach Analogie der Electrolyte zu schliessen, dass, wenn eine solche stattfindet, sie Kräfte auslöst, die der Ansammlung entgegenwirken. In der That, wenn sich im Contact $A/B$ neutrale Electricität anhäufen soll, so müssen einzelne Molecüle $A$ und $B$ die ihnen zukommenden Theilchen $e$ verlieren; ihre Anziehungen treten also ins Spiel und suchen den natürlichen Zustand des Metalles wieder herzustellen. Es entsteht also eine secundäre Strömung, welche neben dem eigentlichen Strom $J$ hergeht und die neutrale Electricität an ihren natürlichen Platz zurückführt. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer derartigen secundären Strömung können wir die Strömung electrischer Masse an irgend einer Stelle von $A$, wie folgt, darstellen:

Der Strom $J$ führt an der betrachteten Stelle durch den Querschnitt von $A$ in der Zeiteinheit:

die Masse $M_a J$ von positiver Electricität von links nach rechts,

die Masse $N_a J$ von negativer Electricität von rechts nach links.

Zugleich existirt an derselben Stelle ein secundärer Strom von neutraler Electricität; dieser führt:

die Masse $\delta_a . J$ von positiver Electricität von links nach rechts,

und die Masse $\delta_a' J$ von negativer Electricität von links nach rechts.

Der primäre und secundäre Strom zusammen führen also:

$(M_a + \delta_a) J$ von positiver Electricität von links nach rechts, und

$(N_a - \delta_a') J$ von negativer Electricität von rechts nach links.

Und wenn nun der Strom in $A$ und $B$ wirklich stationär sein soll, so muss sich in jedem der beiden Metalle die unbekannte Grösse $\delta$ so regeln, dass:

$$M_a + \delta_a = M_b + \delta_b , \qquad N_a - \delta_a' = N_b - \delta_b'$$

ist; mit anderen Worten: Der Quotient $(M+\delta)/(N-\delta')$ muss für alle Metalle desselben Stromkreises constant werden.

Die electrischen Quantitäten der electrischen Massen $M+\delta$ und $N-\delta'$ können wir kurz mit $\mu$ und $-\nu$ bezeichnen; dann zerfällt also der Strom $J$, wenn er wirklich constant geworden ist, in den positiven Theilstrom $\mu J$ und den negativen $\nu J$; dabei ist $\mu+\nu=1$ und $\mu/\nu$ für den metallischen Stromkreis constant.

Hat in $A$ die Masse:

$(M_a+\delta_a)J$ die Wärmeenergie $\tau_a(M_a+\delta_a)J$,

und die Masse:

$(N_a-\delta_a')J$ die Wärmeenergie $\tau_a'(N_a-\delta_a')J$,

so ist zu setzen:

$$c_a=\tau_a(M_a+\delta_a)-\tau_a'(N_a-\delta_a'), \tag{36}$$

und entsprechend:

$$c_b=\tau_b(M_b+\delta_b)-\tau_b'(N_b-\delta_b').$$

Denn mit diesen Festsetzungen ist offenbar $J(c_a-c_b)$ der Verlust an lebendiger Kraft, den der Strom $J$ herbeiführt, wenn er eine Zeiteinheit lang von $A$ nach $B$ übergeht.

Das ist die allgemeinste mögliche Bedeutung der Grösse $c$. Praktisch dürfte sich Gl. (36) bedeutend vereinfachen. Hat nämlich $\delta_a$ einen endlichen Werth, so muss dieser Werth nicht blos vom Stoff $A$, sondern gleichzeitig von allen anderen Metallen, mit denen $A$ zum Stromkreise verbunden ist, abhängen; denn die Grösse $\delta_a$ hängt ab von der Electricitätsanhäufung an beiden Enden von $A$, und die hängt nicht von $A$ allein, sondern von $B$ und den übrigen Metallen im Kreise ab. Es müsste also z. B. das Verhalten der Mittelpartie eines Eisendrahts, der mit Kupfer und Zink verbunden ist, gegen einen beliebig durchgeleiteten Strom $J$ ein anderes sein, als wenn derselbe Eisendraht mit Gold und Blei verbunden wäre. Von einem derartigen Unterschied hat noch niemand etwas wahrgenommen; demnach ist wahrscheinlich, dass die Grössen $\delta$ gleich Null oder wenigstens sehr klein sind, mit anderen Worten, dass das Verhältniss $m/n$ von Natur für alle Metalle ganz oder sehr nahe den gleichen Werth hat.

Wahrscheinlich ist also:

$$c_a = \dot{\tau}_a M_a - \tau_a' N a,$$

and zugleich $(M_a/N_a) = (M_b/N_b)$ u. s. w. Die Annahme, $M/N$ sei für alle Metalle eine ein für alle mal vorausbestimmte Grösse, ist in zwei Gestalten schon gemacht worden: Weber's Doppelstromhypothese ist die Annahme, dass $M$ überall gleich $\pm N$ (oder $m = n$) sei; Neumann's unitarischer Strom entsteht, wenn man $M/N = 0$ oder $\infty$, also $m = 1$ und $n = 0$, oder $m = 0$ und $n = 1$ setzt. Ich habe die vorstehende Betrachtung in ihrer weitläufigen Allgemeinheit hingestellt, um das Feld für künftige Untersuchungen über derartige Annahmen völlig frei zu halten.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass aus der Annahme, $c$ habe für die Metalle im allgemeinen einen merklichen Werth, keineswegs hervorgeht, dass die Electricität im galvanischen Strom ein merkliches Beharrungsvermögen zeigen müsse. Denn wenn ein galvanischer Strom durch ein Metall geht, so lässt sich die Bewegung der $e$-Theilchen in diesem Metall in zwei Theile zerlegen: der eine Theil ist ungeordnete, thermische, der andere ist geordnete, Strömungsbewegung. Die Annahme, $c$ habe merkliche Werthe, besagt nun, dass die ungeordneten thermischen Bewegungen der $e$-Theilchen eine merkliche lebendige Kraft besitzen; daraus folgt nicht, dass auch die lebendige Kraft der geordneten Bewegung von merklicher Grösse ist; im Gegentheil, es lässt sich nachweisen, dass das Ohm'sche Gesetz gleichbedeutend ist mit dem Satze: bei allen praktisch herstellbaren Stromdichtigkeiten ist die lebendige Kraft der Strömungsbewegung sehr klein gegen die lebendige Kraft der thermischen Bewegungen, welche die $e$-Theilchen gleichzeitig ausführen. Die $c$ können also erhebliche Beträge haben, ohne dass sich deshalb bei der galvanischen Strömung eine merkliche Trägheit nachweisen liesse.

Mit der Annahme, $c$ habe einen endlichen Werth, ist der Grundgedanke der Kohlrausch'schen Thermoelectricitätstheorie[1]) in meine Theorie eingeführt; denn dieser Grundgedanke ist nichts anderes als die Annahme, dass die Elec-

tricität in den Metallen Wärmecapacität besitze; für unrichtig hielt und halte ich an der Kohlrausch'schen Theorie nur die Nebenannahme, dass die Löthstellen in der Thermokette unthätig seien; diese fällt im Obigen fort.

§ 5. Wir kehren nun zu den im Eingang von § 4 aufgestellten Satz zurück: „Nimmt man an, dass $c$ für die Metalle endliche Werthe besitze, so ist die electromotorische Kraft eines Metallcontacts $A/B$ nicht die Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$, sondern die Summe $\varphi_a + c_a - (\varphi_b + c_b)$."

Wenn wir die Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ kennen, so ergibt sich der Werth von $c_a - c_b$ mit Hülfe von Gl. (36). In derselben ist nämlich:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \alpha - \beta = \frac{\chi_a - \chi_b}{T}$$

$$= \frac{\varphi_a - \varphi_b + c_a - c_b}{T},$$

und wenn der Strom im Contact von $A$ nach $B$ geht, so wird damit:

$$\Pi = J(\varphi_a - \varphi_b + c_a - c_b), \text{ also:}$$

$$(37) \qquad c_a - c_b = \frac{\Pi}{J} - (\varphi_a - \varphi_b).$$

Wenn wir nun die Voraussetzung machen dürften, dass der Volta'sche Fundamentalversuch in irgend einer Form, z. B. in v. Zahn's bekannten Experimenten, die wahre Potentialfunctionsdifferenz der Metalle $A$ und $B$ erkennen liesse, und wenn wir die so ermittelte Niveaudifferenz, die zwischen $A$ und $B$ wirklich besteht, die Volta'sche Differenz $A/B$ nennen, so wären folgende Schlüsse zu ziehen:

„$\varphi_a - \varphi_b$ ist in Gl. (37) und in allem, was vorangeht, diejenige Potentialfunctionsdifferenz, die wirklich zwischen $A$ und $B$ besteht, also die Volta'sche. Damit ist das leidige alte Räthsel vom Unterschiede zwischen thermoelectrischer Kräftefunctionsdifferenz und Volta'scher Differenz gelöst; es ist

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

nachgewiesen, warum die aus dem Peltier'schen Phänomen erschlossene Differenz $A/B$ nicht mit der electrometrisch bestimmten Volta'schen übereinstimmt; die thermoelectrische Differenz $A/B$ ist eben etwas anderes als die Volta'sche, diese unterscheidet sich von ihr durch den Subtrahendus $c_a - c_b$. Dies $c_a - c_b$ ist aus Gl. (37) zu bestimmen. In Gl. (37) ist nun bekanntlich $\Pi/J$ eine Grösse, die gegen $\varphi_a - \varphi_b$ fast verschwindet, wenigstens bei den besser bekannten Metallpaaren, also folgt, dass bei diesen:

$$c_a - c_b \text{ beinahe gleich } -(\varphi_a - \varphi_b)$$

ist, eine Relation, für die eine rationelle Begründung zu finden sein muss."

„Die Werthe von $c_a - c_b$ sind nach dieser Gleichung im allgemeinen recht hoch, und wer sich an die Thomson'sche Bedeutung der Bezeichnung „specifische Wärme der Electricität" gewöhnt hat, dem werden sie überraschend hoch vorkommen. Darin liegt aber kein Einwurf, sondern eher eine Bestätigung der Theorie. Denn, wenn wir mit W. Weber die Masse der freien Electricitätstheilchen im Metall sehr klein gegen die Masse der ponderablen Molecüle setzen, so folgt, dass die lebendige Kraft der ersteren einen grossen Bruchtheil von der gesammten Wärmeenergie des Metalles ausmacht. Weber selbst lässt, wie bekannt, die lebendige Kraft der ponderablen Molecüle gegen die der $e$-Theilchen völlig verschwinden."

„Gl. (37) lässt sich ferner in die Wiedemann'sche Strombildungstheorie vom Jahre 1870[1]) einführen und hebt dann die letzte Schwierigkeit, welche in dieser noch enthalten war. G. Wiedemann nimmt z. B. an, in einem Contact Kupfer/Zink sei vorhanden die electromotorische Kraft $Cu|Zn$, welche dem Volta'schen Potentialunterschied entspricht. Er theilt dieselbe nun in zwei Theile, von denen der eine durch Einklammerung ausgezeichnet wird; der eine heisst $(Cu/Zn)$ und ist unwirksam, der andere ist $Cu/Zn$ und ist wirksam. Mir scheint nun, dass eine „electromotorische Kraft, die vorhanden ist und doch nicht wirkt", ein Begriff oder wenigstens

1) G. Wiedemann, Electricität 1. p. 255. 1882.

ein Ausdruck ist, der mit sich selbst im Widerspruch steht. Sagt man dagegen: Im Contact Kupfer-Zink ist vorhanden:

1) die Potentialdifferenz **Cu|Zn** oder $\varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$;

2) die thermische Energiedifferenz $-(Cu/Zn)$ oder $c_{Cu} - c_{Zn}$,

und die Summe beider ist:

$$(\varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}) + (c_{Cu} - c_{Zn}) = \mathbf{Cu|Zn} - (Cu/Zn)$$
$$= Cu/Zn,$$

Man sieht auch leicht, dass die $c$ nothwendig eine Spannungsreihe besitzen, welche alle existirenden Körper, auch die Electrolyte, umfasst; denn, wie auch die Wärmeenergie der Electricität in Electrolyten beschaffen sein mag, klar ist, dass $c$ an irgend einer Stelle $s_1$ des Stromes $s$ nur abhängt von dem Zustand, der in $s_1$ herrscht, also, wenn die Marken 1, 2, 3 drei verschiedene Stoffe des Stromes bezeichnen, so ist immer:

$$(c_1 - c_2) + (c_2 - c_3) = (c_1 - c_3).$$

Das ist aber die Eigenschaft, welche die eingeklammerten Grössen $(Zn/Cu)$ u. s. w. der Wiedemann'schen Theorie haben müssen; es steht also nichts im Wege, dass wir:

$$c_{Cu} - c_{Zn} = -(Cu/Zn),$$

setzen und damit die Theorie der hydroelectrischen Kette auf einen gemeinsamen Gesichtspunkt mit der Theorie der Thermokette bringen."

„Hr. Wiedemann motivirt die „Unwirksamkeit der eingeklammerten Differenzen" mit dem v. Helmholtz'schen Satz, dass die Metalle als Ganzes die eine oder die andere Electricitätsart vorwiegend anziehen. Sobald man der Electricität in Metallen lebendige Kraft zuschreibt, deutet sich dies so: Das Electricitätsquantum $Q$ gehe von $A$ zu $B$ über, und $Q$ bestehe aus discreten Theilchen $\pm e$. Im Körper $A$ ist nun ein Theil der $e$ von den ponderablen Molecülen $A$ festgelegt, sodass sie an diesen Molecülen haften und nur die verhältnissmässig unbedeutenden Bewegungen der letzteren mitmachen; ein anderer Theil bewegt sich planetarisch zwischen den ponderablen Molecülen umher. In der Fest-

legung gewisser $e$ äussert sich eben die specifische Anziehung des Metalls $A$ gegen diese $e$-Theilchen. Geht nun $Q$ von $A$ nach $B$ hinüber, so werden im allgemeinen gewisse $e$, die in $A$ frei waren, in $B$ festgelegt sein, oder umgekehrt, und zugleich wird das Virial der freien $e$ in $B$ möglicher Weise ein anderes sein, als in $A$. Daraus ergibt sich, dass die actuelle thermische Energie des Quantums $Q$ im allgemeinen verändert wird, wenn $Q$ von $A$ zu $B$ übergeht; dieser Aenderung entspricht die Arbeit $Q(c_a - c_b)$. Diese Arbeit wird so ist die Theorie von jedem inneren Widerspruch befreit. von den Kräften geleistet, welche die Festlegung ausführen. Die Grössen $J(c_a - c_b)$ der Stromtheorie sind also in der That Arbeiten derjenigen specifischen Anziehungskräfte, mit welchen die Metalle auf die Electricitäten wirken."

Die vorstehenden Schlüsse können aber zur Zeit nicht mit Sicherheit verwendet werden, weil, wie ein Blick auf die Geschichte des Volta'schen Versuchs zeigt, die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass wir den wahren Werth der Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ für irgend ein Metallpaar mit Sicherheit kennen.[1]) Der in Anführungszeichen gesetzte Passus besitzt also nur bedingte Giltigkeit; unter „wahrer Potentialdifferenz" $A/B$ ist wahrscheinlich etwas anderes zu verstehen, als die unsichere Grösse, die wir heutzutage Volta'sche Differenz nennen. Wenn jene wahre Potentialdifferenz einmal fest bestimmt ist, dann werden auch die obigen Schlüsse festere Gestalt gewinnen.

## X. *Ueber ein auf die Contacttheorie bezügliches Experiment Exner's;* *von W. von Uljanin.*

Im Jahre 1882 ist die Beschreibung eines Versuches von Exner[2]) erschienen, durch welchen er besser als durch alle vorhergehenden, die Unhaltbarkeit der Contacttheorie

1) Vgl. insbesondere Brown, Nat. **35**. p. 142. 1886.
2) F. Exner, Wien. Ber. **86**. p. 551. 1882.

beweisen zu können glaubt. Die Contacttheorie nimmt an, dass ein Metall durch eine Gas- oder Wasserleitung zur Erde abgeleitet auf einem bestimmten, ihm eigenen Potentiale sich befinde (Exner nennt dasselbe das „natürliche" Potential des Metalles), also auch eine seiner Capacität proportionale Ladung habe. Wenn man nun das Metall, nachdem es zur Erde abgeleitet war, isolirt und dann seine Capacität ändert, so ändert sich auch dessen Potential; diese Aenderung lässt sich am Electrometer erkennen. — Exner nahm zunächst ein Stanniolblatt und änderte dessen Capacität dadurch, dass er dasselbe zusammenrollte. Er konnte aber keine Aenderung des Potentials wahrnehmen. Um auch andere Metalle untersuchen zu können, welche sich nicht ohne Reibung aufrollen lassen, verfuhr er folgendermassen. Eine Metallplatte war mit der Erde verbunden und mit einem Gehäuse aus demselben Metalle umgeben, das ebenfalls zur Erde abgeleitet war. Isolirt man die Metallplatte und verbindet sie mit dem Electrometer, so muss das Electrometer in Ruhe bleiben, sobald man aber das Gehäuse entfernt, muss infolge der Aenderung der Capacität der Metallplatte ein Ausschlag entstehen. Hr. Exner machte diesen Versuch mit Stanniol und mit Kupfer. Das Gehäuse war 45 cm hoch und 20 cm breit und tief. Das Electrometer (Mascart'sches) blieb vollständig ruhig. Daraus schliesst Hr. Exner, dass ein zur Erde abgeleitetes Metall keine Ladung habe, und somit die Contacttheorie falsch sei.

Dies wäre auch der Fall, wenn es sich wirklich so verhielte, wie Hr. Exner angibt. Jedenfalls ist sein Resultat so auffallend, dass ich auf Anrathen des Hrn. Prof. Kundt es unternahm, dieselben Versuche zu wiederholen.

Ich benutzte vorerst eine kleine, runde Messingplatte von 19 cm Durchmesser, umgeben von einem aus zwei Hälften bestehenden Messinggehäuse. Beide waren durch angelöthete Drähte mit der Gasleitung verbunden; durch eine Wippe liess sich die Messingplatte von der Erde abtrennen und mit einem Thomson'schen Quadrantelectrometer verbinden. Beim Umlegen der Wippe blieb das Electrometer

ruhig, sobald aber das Gehäuse entfernt wurde, gab das Electrometer 6—7 Scalentheile Ausschlag. Wurde umgekehrt die Metallplatte ohne das Gehäuse von der Erde abgetrennt, mit dem Electrometer verbunden und dann mit dem Gehäuse umgeben, so trat ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite ein.

Um grössere, gut messbare Ausschläge zu bekommen, benutzte ich einen Zinkcylinder von 58 cm Höhe und 36 cm Durchmesser, über den ein zweiter, etwas grösserer Cylinder von demselben Metalle gestülpt werden konnte; derselbe hatte eine Höhe von 62 cm und einen Durchmesser von 40 cm, sodass zwischen beiden Cylindern überall ein Abstand von 2 cm war. Der äussere Cylinder hing an einer Schnur, die über zwei Rollen ging, und konnte über den inneren herunter gelassen und hinauf gezogen werden, der innere stand isolirt auf Schellackfüssen. Bei dieser Anordnung bekam ich beim Aufdecken des inneren Cylinders einen Ausschlag von 40—60 Scalentheilen, beim Zudecken einen solchen von nur 10—15.

Es lässt sich auch leicht einsehen, dass nach der Contacttheorie in der That der Ausschlag im ersten Falle grösser sein muss, als im zweiten.

I. Es sei, wenn erstens der innere Cylinder und die Quadranten mit der Erde verbunden sind:

| | Pot. d. Umgebung, welche von Einfluss auf die Ladung ist | Pot. | Cap. | Ladung | Ganze Ladung auf d. Cylinder u. d. Electrom. |
|---|---|---|---|---|---|
| Innerer Cylinder | $P$ [1]) | $P$ | $C$ | 0 | $(p-\alpha u-\beta v)c$ |
| Quadrante des Electrometers | $u$ [2]), $v$ [3]) | $p$ | $c$ | $(p-\alpha u-\beta v)c$ | |

Ferner ist, wenn zweitens der innere Cylinder und die Quadranten isolirt miteinander verbunden sind und der äussere Cylinder entfernt ist:

1) Potential des mit der Erde verbundenen äusseren Cylinders aus dem gleichen Metalle wie der innere.

2) Potential der Electrometernadel.

3) Potential der die Quadranten umgebenden Theile des Electrometers.

| | Pot. der Umgebung | Pot. | Cap. | Ladung | Ganze Ladung |
|---|---|---|---|---|---|
| Innerer Cylinder | $V$ [1] | $x+P-p$ | $C'$ | $(x+P-p-V)C'$ | $(x+P-p-V)C'$ $+(x-\alpha u-\beta v)c$ |
| Quadr. d. Electrom. | $u$, $v$ | $x$ | $c$ | $(x-\alpha u-\beta v)c$ | |

Nun ist aber vor und nach dem Entfernen des äusseren Cylinders die ganze Ladung (auf dem inneren Cylinder und den Quadranten) dieselbe; man hat demnach die Gleichung:

$$(x+P-p-V)C'+(x-\alpha u-\beta v)c=(p-\alpha u-\beta v)c,$$

daraus das Potential der Quadranten, nachdem das Gehäuse entfernt worden:

$$x=\frac{pc+pC'-(P-V)C'}{C'+c},$$

und die Potentialdifferenz zwischen den zwei Quadrantenpaaren, welcher der Ausschlag proportional ist, beträgt:

(I) $$p-x=\frac{C'}{C'+c}(P-V).$$

II. Bei dem umgekehrten Verfahren, wenn der innere Cylinder ohne Gehäuse, nachdem er zur Erde abgeleitet war, isolirt mit dem Electrometer verbunden und dann erst mit dem Gehäuse umgeben wird, hat man bei gleicher Bezeichnung wie vorhin, erstens wenn der innere Cylinder ohne Gehäuse und die Quadranten mit der Erde verbunden sind, und zweitens wenn der innere Cylinder isolirt mit den Quadranten verbunden und mit dem äusseren bedeckt ist:

| | | Pot. der Umgebung | Pot. | Cap. | Ladung | Ganze Ladung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | Innerer Cylinder | $V$ | $P$ | $C'$ | $(P-V)C'$ | $(P-V)C'$ $+(p-\alpha u-\beta v)c$ |
| | Quadranten | $u$, $v$ | $p$ | $c$ | $(p-\alpha u-\beta v)c$ | |
| 2) | Innerer Cylinder | $P$ | $y+P-p$ | $C$ | $(y-p)C$ | $(y-p)C$ $+(y-\alpha u-\beta v)c$ |
| | Quadranten | $u$, $v$ | $y$ | $c$ | $(y-\alpha u-\beta v)c$ | |

und man hat auch jetzt die Gleichung:

$$(P-V)C'+(p-\alpha u-\beta v)c=(y-p)C+(y-\alpha u-\beta v)c,$$

daraus:

1) Mittleres Potential der umgebenden Wände, Boden etc.

$$y = \frac{(P - V)\,C' + pc + pC}{C + c},$$

und die Potentialdifferenz ist:

(II) $$p - y = -\frac{C'}{C + c}(P - V).$$

Da nun $C > C'$ ist, d. h. die Capacität des Cylinders grösser ist, wenn er vom Gehäuse umgeben, als wenn dasselbe entfernt ist, so ist $(p-x) > (p-y)$, und der Ausschlag muss im ersten Falle grösser sein, als im zweiten.

Die Ausschläge waren zu verschiedenen Zeiten ihrer Grösse nach verschieden, weil das Potential beider Cylinder infolge der Aenderung ihrer Oberflächen, sowie dasjenige der umgebenden Wände sich änderte. Ausschläge waren aber immer vorhanden, und zwar beim Heraufziehen des Gehäuses immer entgegengesetzten Sinnes als beim Hinunterlassen desselben. Sogar mit der oben erwähnten kleinen Messingplatte waren die Ausschläge ganz deutlich zu erkennen.

Und so scheint mir dieser Versuch nicht nur keinen Beweis gegen die Contacttheorie, sondern sogar einen sehr schönen für die Richtigkeit derselben zu liefern.

---

Ferner versuchte ich, auf diese Weise die Potentialdifferenz Zn|Cu zu messen. Dazu stellte ich um den Zinkcylinder und das Zinkgehäuse einen grossen kupfernen Cylinder von 1 m 30 cm Höhe und 64 cm Durchmesser isolirt auf. Derselbe wurde derart mit der Erde verbunden, dass es möglich war, einen beliebigen Bruchtheil eines Daniellelementes dazwischen einzuschalten. Dieser Bruchtheil wurde so gewählt, dass beim Heraufziehen des Zinkgehäuses kein Ausschlag am Electrometer stattfand; dann war der Kupfercylinder auf das Potential des Zinks gebracht, und der angewandte Bruchtheil des Daniellelementes ist gleich der Potentialdifferenz Zn|Cu. Die so erhaltenen Werthe wurden aber alle viel zu klein, ungefähr gleich 0,4 Daniell, offenbar weil die Metalle an ihrer Oberfläche mit einer ziemlich starken Oxydschicht bedeckt waren. Nachdem der Kupfercylinder mit verdünnter Säure abgerieben worden war, änderte sich der Werth Zn|Cu, und zwar wurde er noch

kleiner. Es ist wahrscheinlich, dass man mit kleineren Oberflächen, welche sich leichter blank erhalten lassen, nach dieser Methode brauchbare Resultate erzielen kann.

Da inzwischen eine Arbeit von Hallwachs[1]) erschienen ist, in welcher er eine Methode zur Bestimmung der Contactpotentialdifferenz ohne Condensator angibt, welche sicherlich die eben hier besprochene an Genauigkeit übertrifft, da sie nur kleine metallische Oberflächen verlangt, wird die Fortsetzung dieser Versuche wohl überflüssig sein.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg, Juli 1886.

## XI. *Nachtrag zu der Abhandlung über „Gefrierpunkt und Dampfspannung“[2]); von Robert von Helmholtz.*

Während des Druckes obigen Aufsatzes haben die Herren Ramsay und Young im Januarheft der „Physical Society of London“ eine Entgegnung auf die Fischer'sche Arbeit erscheinen lassen. In derselben werden ebenfalls die sich aus letzterer für das Benzol ergebenden Folgerungen bezweifelt, und ihre Unrichtigkeit theils durch Berechnung anderer Interpolationsformeln, theils durch neue Versuche direct bewiesen, sodass meine am Schluss des Abschnitts III ausgesprochene Vermuthung wörtlich bestätigt wird. — In demselben Aufsatze wenden die Herren Ramsay und Young abermals ihre falsche theoretische Formel zur Berechnung der Dampfspannung der festen Substanz an, sind sich aber dieses mal der Ungenauigkeit ihrer Voraussetzungen bewusst, schliessen also: „Still, for some degrees below the melting-point, the error involved in these assumptions is probably not very great.“ Wie gross er ist, glaube ich genügend gezeigt zu haben.

Berlin, den 21. Februar 1887.

1) Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 1. 1886.

2) Siehe diesen Band p. 401.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

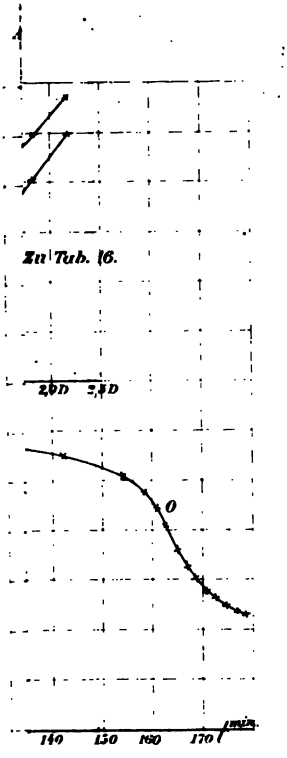


Fig. 1.

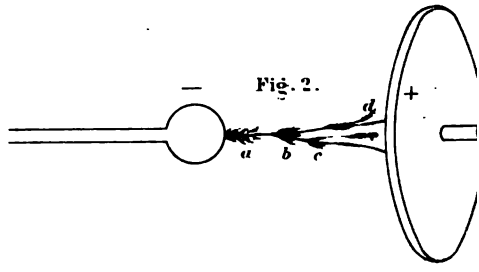



Fig. 2.

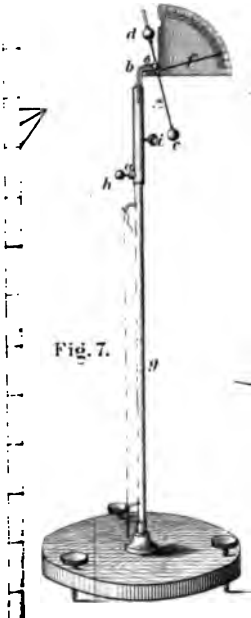



Fig. 7.

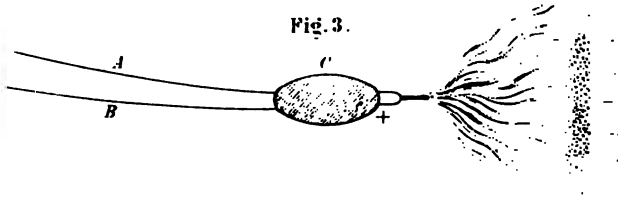



Fig. 3.

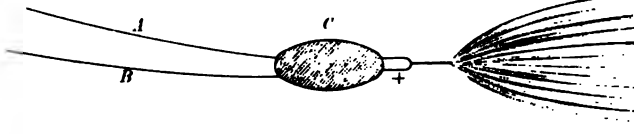



Fig. 4.

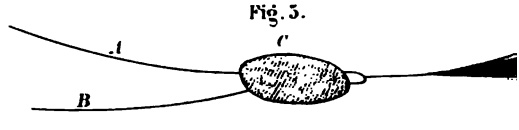
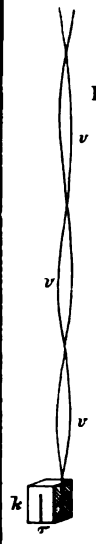
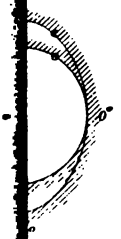



Fig. 5.

Fig. 8.

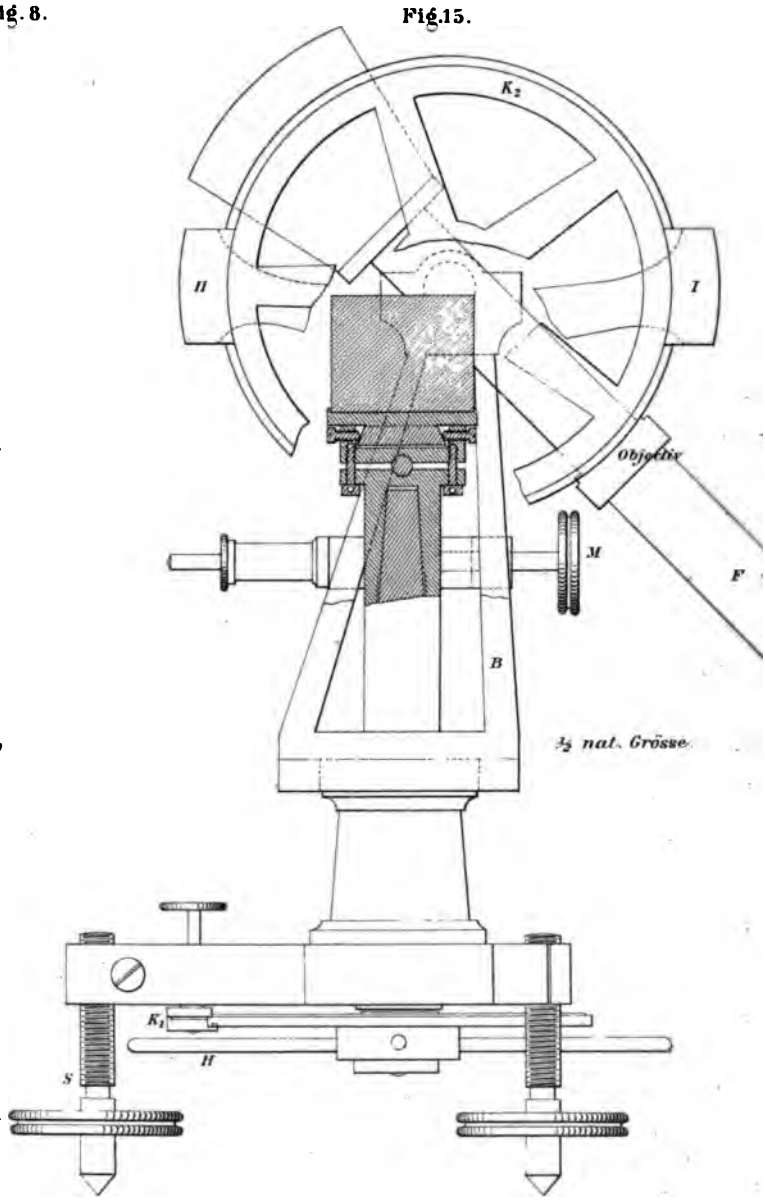



13b. (Quarz)



14b. (Gyps)

Fig. 15.




Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig

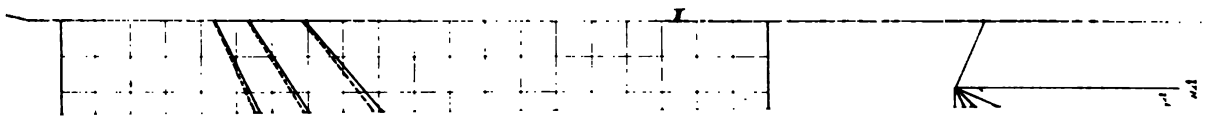


Fig. 1.

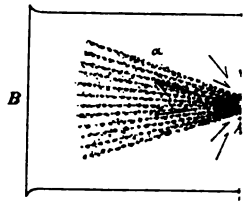



Fig. 2

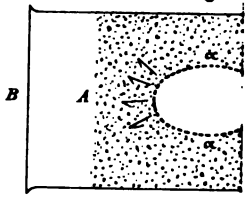



Fig. 3

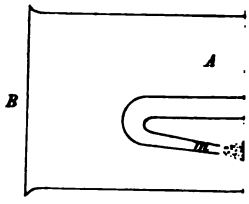



Fig. 4.

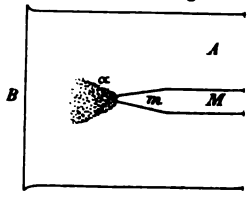



Fig. 5.

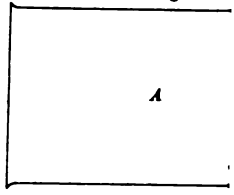
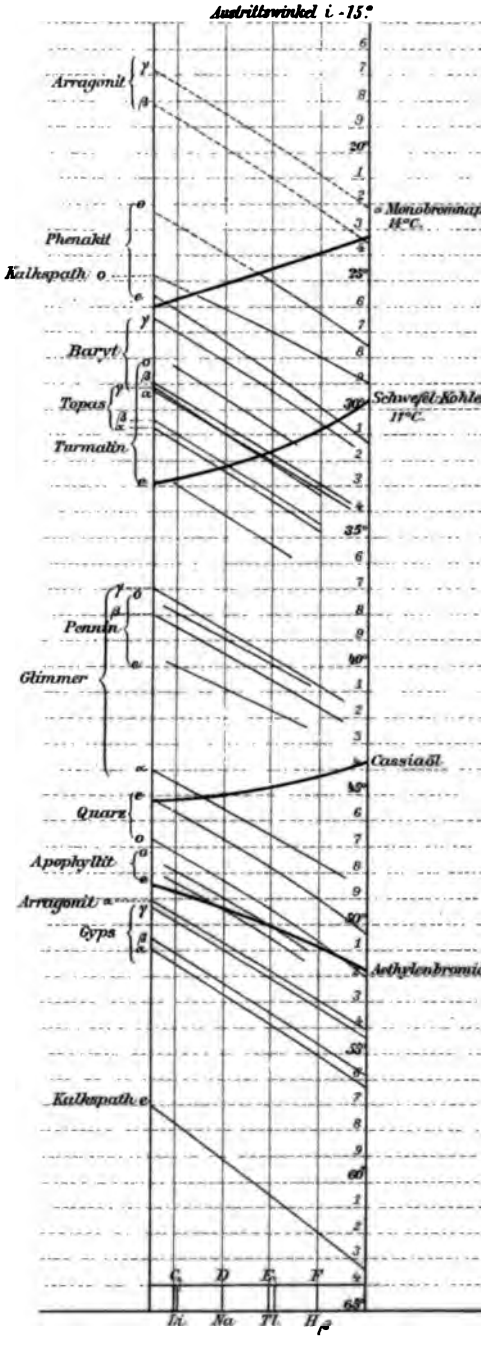



Fig. 10.



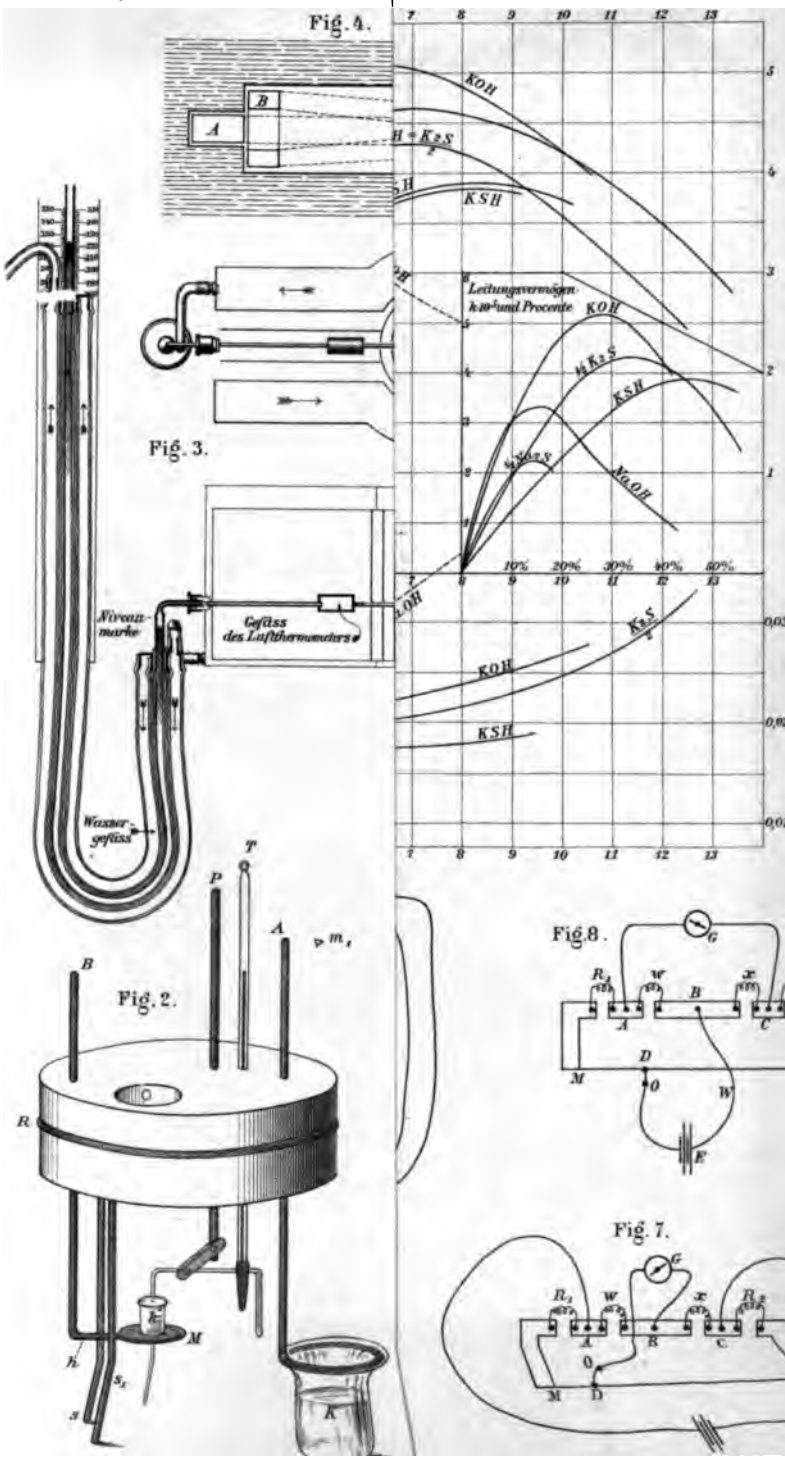


Fig. 4.
B
A
KOH
KSH
Leitungsvermögen
k.10⁻⁴ und Procente
KOH
KSH
Na.OH
10%
20%
30%
40%
50%
Fig. 3.
Niveau-marke
Gefäss des Lufthermometers
Wasser-gefäss
Fig. 2.
T
P
A
B
R
M
S
Fig. 8.
G
W
B
D
M
N
W
E
Fig. 7.
G
W
B
C
D
M
N

PHYSICS

530.5
A613
V.30
1887

DATE DUE

| | | | |
|---|---|---|---|
| FEB | 1997 | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Demco, Inc. 38-293